Доклады Академии Наук СССР
1954. Том XCIX, № 6

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Академик М. М. ДУБИНИН и В. В. СЕРПИНСКИЙ

К ВОПРОСУ ОБ УРАВНЕНИИ ИЗОТЕРМЫ АДСОРБЦИИ ПАРОВ ВОДЫ НА АКТИВНЫХ УГЛЯХ

Активный уголь, полученный при высокой температуре (900—1000°) и приведенный по охлаждении в соприкосновение с кислородом воздуха, содержит активированно-адсорбированные атомы кислорода, образующие поверхностные окислы угля ([1], [2]). Такое состояние поверхности является обычным для активных углей и не сообщает им способности адсорбировать сильные неорганические основания, например едкий натр, из разбавленных водных растворов.

Окисление угля кислородом воздуха в интервале температур 350—450° приводит к образованию кислых поверхностных окислов, которые в гидратированной форме можно рассматривать в качестве поверхностных карбоксильных групп ([2], [3]). Такой уголь обладает свойствами ионообменника и приобретает способность адсорбировать щелочь из водного раствора. Обычно окисленный активный уголь содержит обе формы упомянутых поверхностных окислов.

Все эти наблюдения позволяют придти к выводу о том, что при обычных условиях поверхность активного угля не состоит только из атомов углерода, а в той или иной степени окислена. Поверхностные окислы угля имеют характер мономолекулярных слоев при относительно небольшом заполнении поверхности. Этот вывод можно обосновать элементарным расчетом. Удельная поверхность около 800 м²/г типична для активных углей из сахара, применявшихся в наших предыдущих исследованиях. В этой оценке мы вряд ли ошибемся более чем на 20%. Активный уголь из сахарозы, полученный путем активирования углекислым газом при температуре около 900°, содержит по данным элементарного анализа до 2,3% химически связанного кислорода ([3]). Если принять площадку, занимаемую одним атомом кислорода, в 3—4 Å², то поверхность угля, покрытая сплошным мономолекулярным слоем атомов кислорода, будет составлять приблизительно 30 м² или около 4% от удельной поверхности угля.

Максимальное содержание химически связанного кислорода в 11,7% отвечает активному углю из сахарозы, окисленному при 500° до обгара около 15% ([3]). Даже в этом примере активного угля с кислыми поверхностными окислами доля заполненной атомами кислорода поверхности угля будет составлять около 19%. Таким образом, в общем случае поверхностные окислы угля представляют собой достаточно изолированные элементарные участки или особые места поверхности. Основная часть поверхности угля состоит из атомов углерода элементарных кристаллитов углерода.

В случае адсорбции паров органических аполярных веществ отдельные атомы кислорода, химически связанные с поверхностью активного угля, не могут сколь-либо заметно повлиять на величину адсорбционного потенциала. Это следствие вытекает из самой природы дисперсионного взаимодействия молекул аполярных веществ и поверхности угля. В одной из наших работ мы экспериментально до-

казали, что поверхностные окислы угля не оказывают влияния на адсорбционные свойства угля в отношении паров бензола ([4]).

В отличие от паров органических веществ водяные пары занимают особое положение в отношении сорбции на активных углях. Изотерма сорбции паров воды имеет S-образную форму.

Для познания природы сорбции паров воды на активных углях большое значение имели исследования изотерм и теплот сорбции на непористых углеродных адсорбентах, в особенности термически обработанных сажах, химическая природа поверхности которых не отличается сколь-либо существенно от поверхности активного угля. Оказалось, что на таких сажах изотермы сорбции паров воды имеют вполне аналогичный активному углю S-образный характер ([5, 6]). Таким образом, пористая структура активных углей не является основной причиной своеобразной формы изотермы для водяных паров.

Сравнительное изучение изотерм сорбции паров воды на термически обработанной саже и ряде образцов активных углей позволило установить, что основным областям резкого подъема изотерм в изученных случаях отвечает в среднем мономолекулярная адсорбция ([5, 6]). Другим важным результатом исследований сорбции паров воды на сажах явилась резкая зависимость формы изотермы и положения области ее основного подъема от температуры термической обработки сажи в вакууме, связанной со степенью окисления ее поверхности. Повышение температуры обработки сажи в интервале 1000—2800° приводит к образцам с областями основного подъема изотерм, смещенными в сторону более высоких относительных давлений; кривые, выражающие изотермы, становятся все более пологими, а величины адсорбции для единицы поверхности сажи уменьшаются ([6, 7]). Для сажи, прокаленной в вакууме при температуре около 2800°, адсорбция паров воды вплоть до $p/p_s = 0{,}95$ остается ничтожно малой ([7]).

Увеличение степени окисления поверхности активного угля, например в результате образования кислых поверхностных окислов, приводит к противоположному результату. При малых и средних относительных давлениях величины адсорбции паров воды существенно возрастают, и область резкого подъема сорбционной ветви изотермы смещается в сторону более низких относительных давлений ([8]). Аналогичные высокотемпературной обработке сажи в вакууме результаты получаются при восстановлении поверхностных окислов угля водородом при 1000° ([9]).

Таким образом, адсорбционная способность угля по парам воды резко зависит от количества химически связанных атомов кислорода, находящихся на поверхности угля в форме поверхностных окислов. Очевидно, что поверхностные окислы угля играют роль активных центров или особых мест поверхности при адсорбции водяных паров. При их отсутствии адсорбция паров для единицы поверхности становится ничтожно малой вплоть до предельно высоких равновесных давлений.

В развиваемых в нашей лаборатории представлениях о механизме сорбции водяных паров углеродными адсорбентами и, в частности, активными углями ([5]) атомы кислорода, химически связанные с поверхностью угля, или поверхностные окислы угля играют роль первичных адсорбционных центров для адсорбции молекул воды. В области небольших равновесных давлений адсорбция в основном обязана образованию водородных связей между молекулами воды и первичными адсорбционными центрами. Адсорбированные молекулы воды представляют собой вторичные адсорбционные центры, которые за счет водородных связей могут удерживать другие молекулы. В результате на поверхности угля у первичных адсорбционных центров

образуются двумерные комплексы из ассоциированных молекул воды. С повышением давления вероятность адсорбции будет возрастать вследствие увеличения числа вторичных адсорбционных центров, т. е. самих адсорбированных молекул воды. Резкий подъем изотермы в области средних относительных давлений связан с появлением и ростом двумерных островков из ассоциированных за счет водородных связей молекул воды. Их слияние приводит к образованию мономолекулярного адсорбционного слоя. Заметим, что нормальная составляющая дисперсионного взаимодействия имеет значение для стабилизации поверхностных комплексов.

В случае активного угля, обычно относящегося к первому структурному типу ([10]), адсорбция паров воды происходит в ограниченном стенками микропор адсорбционном пространстве. Предельная величина адсорбции почти точно отвечает заполнению объема микропор ожиженным паром, если переходная пористость угля не развита сколь-либо существенно ([8]). Так как средние эффективные радиусы микропор не превышают 10 Å, то в поперечнике пор уложатся от 4 до 6 молекул воды. Пространству между адсорбционными пленками будут отвечать от 2 до 4 молекул воды. Для такого пространства представление о вогнутом мениске жидкости вряд ли имеет физический смысл. Поэтому микропоры угля, вероятно, объемно заполняются в основном в результате не капиллярной конденсации паров воды, а смыкания полимолекулярных адсорбционных слоев. Капиллярная конденсация может иметь место только в более крупных порах и в непосредственной близости от состояния насыщения.

Сложность сорбционного процесса для водяных паров во всем интервале равновесных относительных давлений делает мало перспективным простой подход к количественному описанию всей сорбционной ветви изотермы. Учет предела при мономолекулярной адсорбции не представляет реального интереса для случая активных углей по причине объемного заполнения микропор при предельной сорбции. Поэтому мы ограничимся областью мономолекулярной адсорбции, отвечающей для активных углей величинам адсорбции до 10 ммол/г. Эта область включает начальную часть изотермы, переход к резкому подъему сорбционной ветви и существенную часть быстро поднимающейся кривой, т. е. все наиболее характерное для сорбции водяных паров.

Обозначим через a_0 число первичных адсорбционных центров в ммол/г. Если a ммол/г — величина адсорбции для относительного давления $h = p/p_s$, то условие динамического равновесия для адсорбции напишется:

$$k_2 (a_0 + a) h = k_1 a. \qquad (1)$$

В левой части мы имеем выражение для вероятности адсорбции, пропорциональное общему числу первичных и вторичных адсорбционных центров $a_0 + a$ и равновесному давлению h. Вероятность десорбции в правой части пропорциональна величине адсорбции a.

Если через c обозначить отношение кинетических констант k_2 и k_1, то, согласно (1), будем иметь уравнение изотермы адсорбции, справедливое только для основной области мономолекулярного заполнения поверхности:

$$a = \frac{a_0 ch}{1 - ch}. \qquad (2)$$

При таких относительных давлениях, при которых $ch \ll 1$, величина адсорбции прямо пропорциональна давлению. Вблизи $h = 1/c$ имеет место резкий подъем ветви изотермы. В соответствии с исходными допущениями уравнение (2) не учитывает предела адсорбции

и применимо при $h < 1/c$. В линейной форме уравнение изотермы адсорбции имеет вид:

$$\frac{h}{a} = \frac{1}{a_0 c} - \frac{1}{a_0} h. \qquad (3)$$

В качестве примера на рис. 1 изображена в линейной форме адсорбционная ветвь паров воды для активного угля Б2 с кислыми поверхностными окислами при $a < 10$ ммол/г по опытам Е. Д. Заверинной. Экспериментальные точки в общем удовлетворительно укладываются на прямую линию. Для угля Б2 $a = 1{,}43$ ммол/г и $c = 1{,}85$. Уравнение применимо до $a \leqslant 9$ ммол/г. Таким образом, $a \gg a_0$.

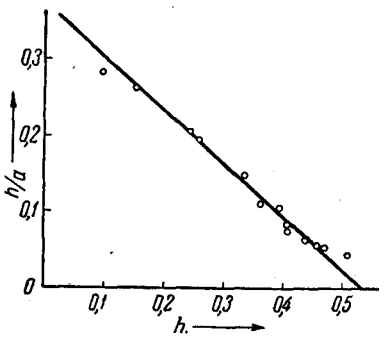


Рис. 1. Изотерма адсорбции паров воды в линейной форме для угля Б2 для интервала величин адсорбции 0,15—10,0 ммол/г

Для образца активного угля с обычным состоянием поверхности, не содержащего кислых поверхностных окислов, $a_0 = 0{,}41$ ммол/г и $c = 1{,}77$. Для случая термически обработанной сажи мы получили $a_0 = 0{,}17$ ммол/г и $c = 1{,}78$. Величины констант a_0 находятся в соответствии с содержанием химически связанного кислорода в перечисленных углеродных адсорбентах. Константы c заключаются в относительно узком интервале величин, что указывает на то, что теплота адсорбции, входящая в выражение константы c, мало изменяется для изученных адсорбентов. Следовательно, в этих случаях адсорбции определяющее значение имеют силы одной и той же природы, и именно водородная связь в наших представлениях. Таким образом, константы уравнения изотермы адсорбции (2) имеют физически оправданные величины.

Водородная связь в основном определяет величину теплоты конденсации паров воды λ для объемной фазы. По исследованиям А. В. Киселева и сотр. [6] дифференциальные теплоты адсорбции паров воды на сажах и активных углях близки к теплоте конденсации воды во всем интервале величин сорбции ($q_d \approx \lambda$). Этот веский аргумент дополнительно свидетельствует о том, что силы взаимодействия между молекулами воды в жидкой фазе и адсорбционные силы имеют одну и ту же физическую природу. Одновременно мы здесь имеем указание на то, что пористая структура угля не оказывает сколь-либо существенного влияния на величину адсорбционного взаимодействия в отличие от случая дисперсионных сил. Этот факт имеет естественное объяснение в химической природе адсорбционного взаимодействия (проявление водородных связей).

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
20 X 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Н. А. Шилов, Е. Г. Шатуновская, К. В. Чмутов, Zs. phys. Chem., A, **149**, 211 (1930). [2] Н. А. Шилов, Е. Г. Шатуновская, К. В. Чмутов, ibid., **150**, 31 (1930). [3] М. М. Дубинин, Е. Д. Заверина, ЖФХ, **12**, 380 (1938). [4] Е. Д. Заверина, М. М. Дубинин, ЖФХ, **13**, 151 (1939). [5] М. М. Дубинин, Е. Д. Заверина, ДАН, **92**, 111 (1953); Изв. АН СССР, ОХН, № 2, 217 (1954). [6] Н. Н. Авгуль, О. М. Джигит, А. В. Киселев, К. Д. Щербакова; ДАН, **92**, 105 (1933). [7] C. Pierce, R. N. Smith et al., J. Am. Chem. Soc., **73**, 4551 (1951). [8] М. М. Дубинин, Е. Д. Заверина, ЖФХ, **21**, 1373 (1947). [9] H. L. McDermot, J. C. Arnell, J. Phys. Chem., **58**, 492 (1954). [10] М. М Дубинин, Е. Д. Заверина, ЖФХ, **23**, 1129 (1949).