Доклады Академии наук СССР
1955. Том 101, № 2

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Н. Н. АВГУЛЬ, О. М. ДЖИГИТ, А. В. КИСЕЛЕВ и К. Д. ЩЕРБАКОВА

ИЗОТЕРМА И ТЕПЛОТА АДСОРБЦИИ ПАРОВ ВОДЫ НА УГЛЕ

(Представлено академиком М. М. Дубининым 5 X 1954)

Относительно механизма адсорбции водяных паров активными углями были высказаны различные мнения. Этот вопрос подробно исследовался М. М. Дубининым и Е. Д. Завериной; в работе (1) авторы пришли к заключению, что поры угля заполняются водой по механизму капиллярной конденсации, которой предшествует двумерный фазовый переход газ — жидкость. М. М. Дубинин установил связь величины константы B уравнения изотермы адсорбции паров органических веществ тонкопористыми углями с размерами их пор, оцененными из десорбционных ветвей изотерм для паров воды, исходя из представлений теории капиллярной конденсации (2). М. М. Дубинин (3) нашел, что для некоторых углей сорбционные ветви изотерм адсорбции паров воды аффинны изотерме для непористой сажи, откуда он сделал заключение о том, что капиллярной конденсации воды в порах этих углей не происходит.

Мы считали (4), что, как и во всех случаях адсорбции паров пористыми телами, адсорбция водяных паров активными углями зависит, помимо величины поверхности, от двух основных факторов: химической природы поверхности и структуры пор. Исследованные до сих пор активные угли являлись или мелкопористыми, или весьма неоднороднопористыми, вследствие чего процессы поверхностной и капиллярной сорбции для них налагались, так что нельзя было разграничить влияние химической природы поверхности и структуры пор. Однороднокрупнопористые угли, на которых можно было бы разграничить процессы первичной адсорбции и капиллярной конденсации еще не получены. Этому разграничению мешает также отсутствие надежного метода определения удельной поверхности углей, содержащих тонкие поры.

Исследование абсолютных изотерм и теплот адсорбции паров воды (5) и метилового спирта (6) на саже показало, что адсорбция в этих случаях чрезвычайно чувствительна к степени окисления поверхности. Покрытие поверхности сажи различными химически активными комплексами приводит к тому, что молекулы воды из трехмерного газа переходят прямо в конденсированное адсорбированное состояние, в котором они удерживаются водородными связями с этими комплексами и между собой. Состояние двумерного газа характерно, повидимому, лишь для совершенно неокисленных поверхностей графитовых тел, когда адсорбция воды остается ничтожной вплоть до давлений, весьма близких к упругости насыщенного пара. Резкого подъема изотермы в средней области относительных давлений, характерного для адсорбции водяных паров даже на малоокисленных активных углях (1, 7), в этом случае не наблюдается.

Все это говорит о необходимости дальнейшего исследования адсорбции паров воды активными углями и сажами с учетом как химической природы их поверхности, так и структуры пор. Настоящая работа является одним из звеньев этого исследования. В ней изучены изотерма и теплота адсорбции паров воды на тонкопористом угле из сахара, активированном при 1000° в токе CO_2 до обгара в 45%. Изотермы адсорбции паров ряда веществ на этом угле (№ 1) были приведены в работе (8). Измерение адсорбированных количеств и теплот адсорбции воды проводи-

лось, так же как и в [5], после откачки при 280°. На рис. 1 приведена полученная при 23° адсорбционно-десорбционная изотерма водяных паров на этом угле. Отдельные точки выдерживались не менее 30 час.; за последние 27 час. равновесное давление паров уже не изменялось.

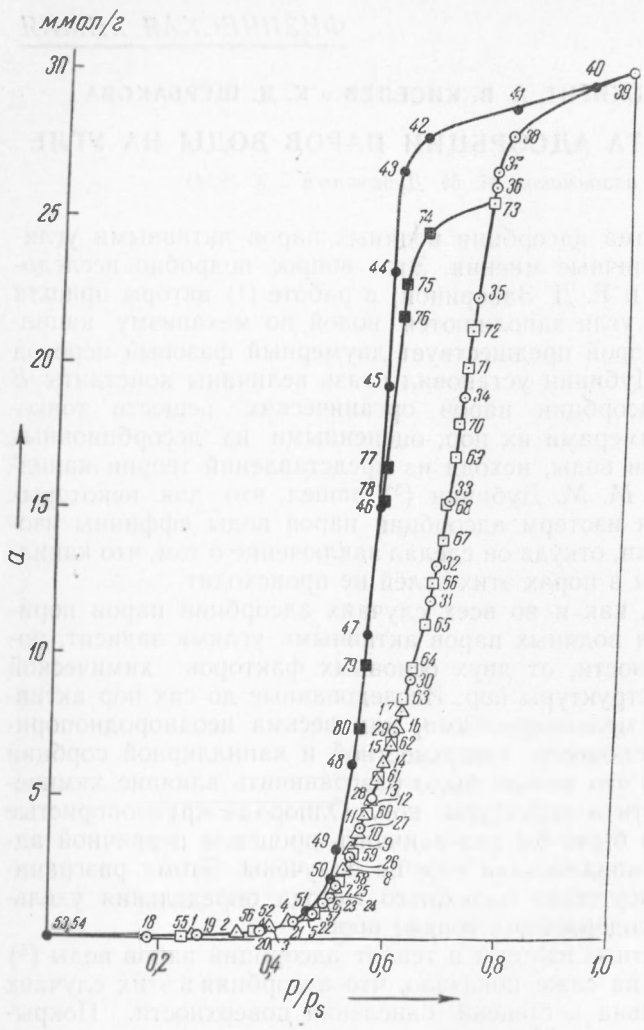


Рис. 1. Изотерма адсорбции водяных паров на угле. Треугольники, кружки и квадраты — первая, вторая и третья серии измерений. Черные точки — десорбция

В области относительных давлений $p/p_s < 0{,}4$ адсорбция воды весьма мала и растет медленно. В интервале p/p_s от 0,4 до 0,5 ее рост усиливается, а затем становится близким к линейному. При дальнейшем увеличении давления паров в области p/p_s от 0,65 до 0,75 рост адсорбции не замедляется, как в случае окисленных саж, но резко возрастает. Изотерма проходит точку перегиба лишь вблизи $p/p_s = 0{,}77$ (в случае окисленной сажи [5] эта точка лежит при $p/p_s = 0{,}5$). При приближении p/p_s к 1 рост адсорбции резко замедляется; нового роста адсорбции в этой области, в отличие от случая сажи [5], здесь не наблюдается. По сравнению с окисленной поверхностью сажи круто восходящая часть адсорбционной ветви смещена в сторону бо́льших p/p_s, что указывает на меньшую степень окисления поверхности этого угля. Из рис. 1 видно также резкое отличие изотермы десорбции паров воды на этом угле от изотермы на саже [5]. В случае угля имеется вполне воспроизводимая обширная область гистерезиса; десорбционная ветвь от насыщения сначала идет почти горизонтально, а затем в узком интервале p/p_s от 0,6 до 0,5 круто падает.

Большой интерес представляет исследование теплот адсорбции паров воды на угле*. На рис. 2 приведена полученная нами зависи-

* Калориметрические измерения были проведены лишь в [9], где получено мало точек, плохо сходящихся для разных серий. За исключением начального участка, где были получены меньшие величины, дифференциальная теплота адсорбции Q_a близка к теплоте конденсации L. Произведенный в [10] расчет Q_a из изостер показал, что при обычных температурах в области малых величин адсорбции a теплота адсорбции равна L, при значительном увеличении a был получен слабый рост Q_a.

мость дифференциальной теплоты адсорбции паров воды от адсорбированного количества. Из рисунка видно, что росту a до 9 ммол/г соответствуют величины Q_a, немного бо́льшие теплоты конденсации L, как и в случае мономолекулярной адсорбции на окисленной саже.

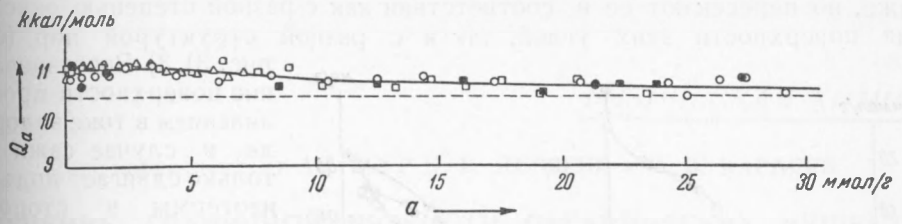


Рис. 2. Зависимость дифференциальной теплоты адсорбции паров воды на угле от адсорбированного количества. Обозначения точек те же, что и на рис. 1. Горизонтальный пунктир — теплота конденсации L

Это соответствует линейному подъему изотермы на рис. 1. Около $a = 10$ ммол/г и далее Q_a уже весьма близка к L. Таким образом, на этом угле адсорбция паров воды на всем интервале величин a происходит с выделением тепла, близкого к теплоте конденсации.

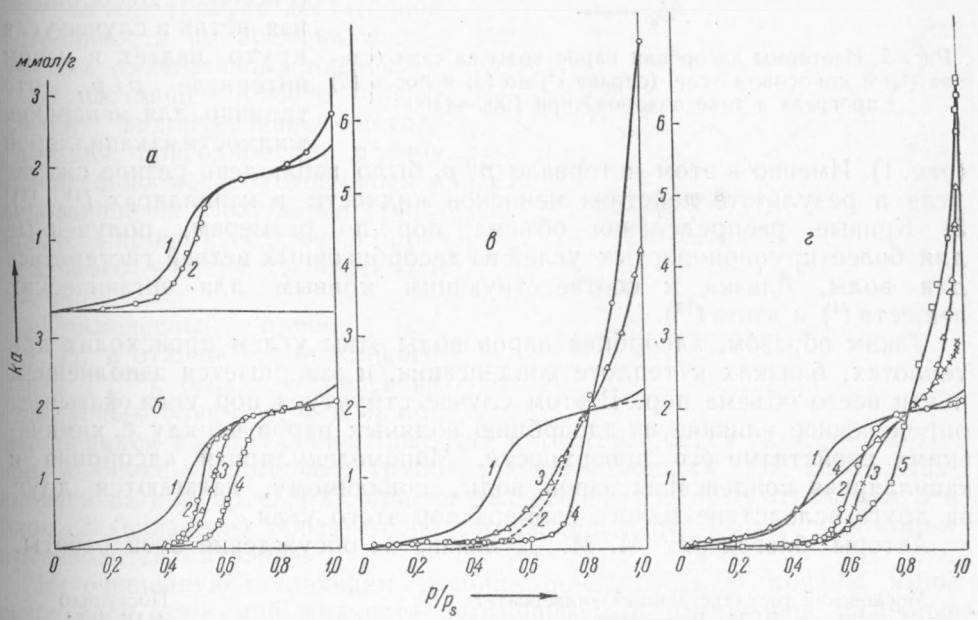


Рис. 3. Адсорбционные ветви изотерм адсорбции водяных паров углями, приведенные при $p/p_s = 0{,}8$ к полученной нами изотерме на окисленной саже (5). *а: 1* — сажа из (5), *2* — уголь из (3); *б*: *1* — та же сажа из (5), угли из (1): *2* — В1, *3* — В4, *4* — А5; *в*: *1* — та же сажа из (5), *2* — уголь из настоящей работы (пунктир без точек), *3* — уголь из (4), *4* — уголь № 2 из (8); *г*: *1* — та же сажа из (5), угли из (13): *2* — СХА, *3* — RB, *4* — Darco, 5 — В334—3С

Полученные результаты указывают на то, что в случае этого тонкопористого угля мономолекулярная адсорбция воды на окисленной поверхности сопровождается капиллярной конденсацией в порах, причем эти процессы налагаются друг на друга. В пользу заполнения значительной части объема пор водой путем капиллярной конденсации говорят следующие факты. 1) Сорбируемый при насыщении объем жидкой воды $v_s = 0{,}54$ см³/г * близок к соответствующим объемам

* Этот объем несколько больше полученного ранее на этом угле (8).

органических жидкостей (0,60 для бензола, 0,59 для гептана, 0,55 для бутилового спирта и 0,63 для метилового спирта). 2) Изотермы адсорбции паров воды для этого угля, так же как и для некоторых других углей ([1], [4], [8], [13]), не сливаются с абсолютной изотермой на саже, но пересекают ее в соответствии как с разной степенью окисления поверхности этих углей, так и с разной структурой пор (см. рис. 3). 3) Восстановление поверхности прокаливанием в токе водорода в случае сажи не только сдвигает подъем изотермы в сторону больших p/p_s, но и резко уменьшает величину адсорбции, в то время как для активных углей имеет место лишь сдвиг изотермы, но предельная сорбция существенно не изменяется (рис. 4). 4) Десорбционная ветвь в случае угля круто падает в узком интервале p/p_s, что типично для испарения жидкости из капилляров (рис. 1). Именно в этом интервале p/p_s было наблюдено резкое сжатие угля в результате действия менисков жидкости в капиллярах ([11], [12]). 5) Кривые распределения объема пор по размерам, полученные для более крупнопористых углей из десорбционных ветвей гистерезиса для воды, близки к соответствующим кривым для органических веществ ([4]) и азота ([13]).

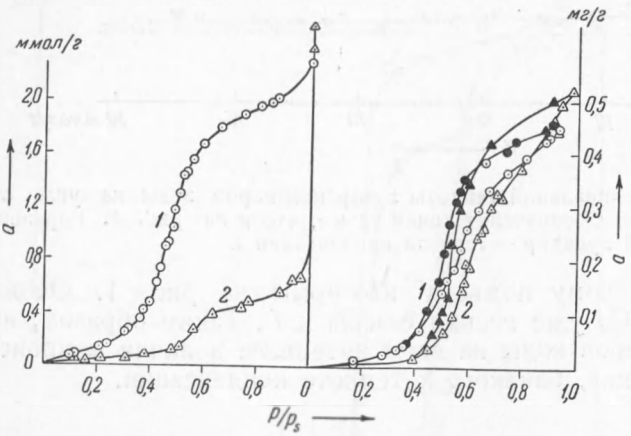


Рис. 4. Изотермы адсорбции паров воды на саже (слева ([5])) и кокосовом угле (справа ([7]) до (*1*) и после (*2*) прогрева в токе водорода при 1000—1100°

Таким образом, адсорбция паров воды этим углем происходит при теплотах, близких к теплоте конденсации, и завершается заполнением почти всего объема пор. В этом случае структура пор угля оказывает определенное влияние на адсорбцию водяных паров наряду с химическими свойствами его поверхности. Мономолекулярная адсорбция и капиллярная конденсация паров воды, повидимому, налагаются друг на друга вследствие малого размера пор этого угля.

Авторы благодарят М. М. Дубинина за обсуждение этой работы.

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

Поступило
4 IX 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] М. М. Дубинин, Е. Д. Заверина, ЖФХ, **21**, 1373 (1947). [2] М. М. Дубинин, ДАН, **84**, 539 (1952); Усп. хим., **21**, 513 (1952). [3] М. М. Дубинин, Е. Д. Заверина, ДАН, **92**, 111 (1953). [4] Н. Н. Авгуль, О. М. Джигит, А. В. Киселев, ДАН, **89**, 97 (1953). [5] Н. Н. Авгуль, О. М. Джигит, А. В. Киселев, К. Д. Щербакова, ДАН, **92**, 105 (1953). [6] Н. Н. Авгуль, О. М. Джигит, А. В. Киселев, К. Д. Щербакова, ДАН, **92**, 1184 (1953). [7] H. L. McDermot, J. C. Arnell, J. Phys. Chem., **58**, 492 (1954). [8] Н. Н. Авгуль, О. М. Джигит, М. М. Дубинин, А. В. Киселев, ДАН, **79**, 451 (1951). [9] F. G. Keyes, M. J. Marshall, J. Am. Chem. Soc., **49**, 156 (1927). [10] A. S. Coolidge, ibid., **49**, 708 (1927). [11] R. S. Haines, R. McIntosh, J. Chem. Phys., **15**, 28 (1947). [12] E. O. Wiig, A. J. Juhola, J. Am. Chem. Soc., **71**, 561 (1949). [13] A. J. Juhola, A. J. Palumbo, C. B. Smith, ibid., 74, 61 (1952).