Доклады Академии наук СССР
1955. Том 101, № 4

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Г. В. ЦИЦИШВИЛИ и Д. Н. БАРНАБИШВИЛИ

О ХАРАКТЕРЕ АДСОРБЦИОННОГО ГИСТЕРЕЗИСА ПАРОВ БЕНЗОЛА И ФОРМЕ ПОР У ГЛИН

(Представлено академиком М. М. Дубининым 14 IX 1954)

Советскими исследователями проведена работа по изучению пористости твердых тел и получены важные теоретические и практические результаты, касающиеся пористости активных углей, силикагелей, алюмогелей, алюмосиликатов, пористых стекол и природных адсорбентов (1). В ряде работ (2, 3, 5) было показано, что в пористых телах при сорбции паров происходит капиллярная конденсация. При этом в области высоких давлений часто наблюдается обратимый гистерезис, обязанный наличию открытых или бутылкообразных пор (4).

В капилляре цилиндрической формы давление определяется формулой Томсона (3)

$$p = p_s e^{-2\sigma v/rRT}, \qquad (1)$$

где p и p_s — соответственно, давление пара в капилляре и давление насыщенного пара над плоской поверхностью; σ и v — поверхностное натяжение и молярный объем жидкости* при температуре T; r — радиус кривизны мениска жидкости, R — газовая постоянная.

Входящий в формулу (1) радиус капилляра может быть выражен уравнением

$$r = \frac{2\sigma v}{RT \ln (p_s / p)}. \qquad (2)$$

Очевидно, что в случае закрытых с одного конца капилляров цилиндрической формы гистерезис обусловлен загрязнением стенок и должен иметь необратимый характер.

С. П. Ждановым (4) подробно проанализированы основные теории так называемого обратимого гистерезиса применительно к порам различной формы. Одна из этих теорий объясняет обратимый гистерезис существованием в адсорбенте пор, открытых с обоих концов (5). Другая теория считает, что гистерезис обусловлен наличием бутылкообразных, колбообразных пор или полостей с узкими перетяжками (5).

Согласно теории открытых пор, в таких порах пар конденсируется на цилиндрической поверхности, образующейся в результате адсорбции. Давление пара p в открытой цилиндрической поре и радиус кривизны r цилиндрической пленки выражаются уравнениями (6,7)

$$p = p_s e^{-\sigma v/rRT}, \qquad (3)$$

$$r = \frac{\sigma v}{RT \ln (p_s / p)}, \qquad (4)$$

* Обычно поверхностное натяжение и молярный объем адсорбированной жидкости приближенно берут такими же, как для обычной жидкости.

Десорбция в таких порах протекает при давлении, определяемом уравнением Томсона. Оно меньше давления, при котором идет адсорбция; иначе говоря, в этом случае должен наблюдаться гистерезис. Для одинаковых радиусов, т. е. равных адсорбционных заполнений, сопоставлением уравнений (2) и (4) получаем:

$$\frac{\sigma v}{RT \ln (p_s / p)_{адс}} = \frac{2\sigma v}{RT \ln (p_s / p)_{дес}}, \qquad (5)$$

и отсюда

$$(p / p_s)^2_{адс} = (p / p_s)^2_{дес}. \qquad (6)$$

Если адсорбент имеет только открытые поры без узких перетяжек, то последнее равенство определяет расстояние между $(p / p_s)_{адс}$ и $(p / p_s)_{дес}$ или площадь, ограниченную петлей гистерезиса. Используя эти выводы теории открытых пор, можно на основании изотермы

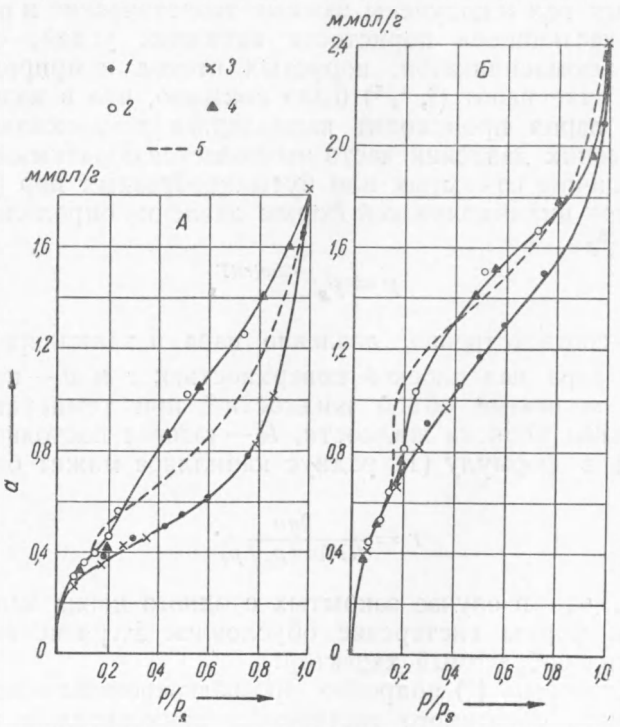


Рис. 1. *1* — адсорбция и *2* — десорбция паров бензола при 20°; *3* — адсорбция и *4* — десорбция паров бензола на том же образце гумбрина — повторный опыт; *5* — десорбция по теории открытых пор. *А* — на природном гумбрине (152); *Б* — на активированном гумбрине (252)

адсорбции и точки начала гистерезиса построить кривую десорбции, иначе говоря, определить форму петли гистерезиса и площадь, ограниченную этой петлей.

Согласно теории бутылкообразных пор, положение десорбционной ветви изотермы определяется радиусом наиболее узкой части (перетяжки) пор, а адсорбционной ветви — соотношением размеров самой узкой и наиболее широкой частей пор. Площадь петли гистерезиса не ограничена. В случае, когда у адсорбента имеются резко выраженные бутылкообразные поры или полости, ограниченные узкими пере-

тяжками, у которых радиус наиболее широкой части поры превосходит радиус самой узкой части более чем в 2 раза, петля гистерезиса может быть шире, чем при открытых порах ([4]).

Используя выводы теории капиллярной конденсации и основываясь на данных, полученных нами при изучении сорбции и десорбции паров бензола на природных и активированных грузинских бентонитовых глинах, можно сделать ряд заключений о характере гистерезиса и форме пор у исследованных глин.

Мы вели химическую обработку природных сорбентов растворами серной кислоты различных концентраций при нагревании до кипения

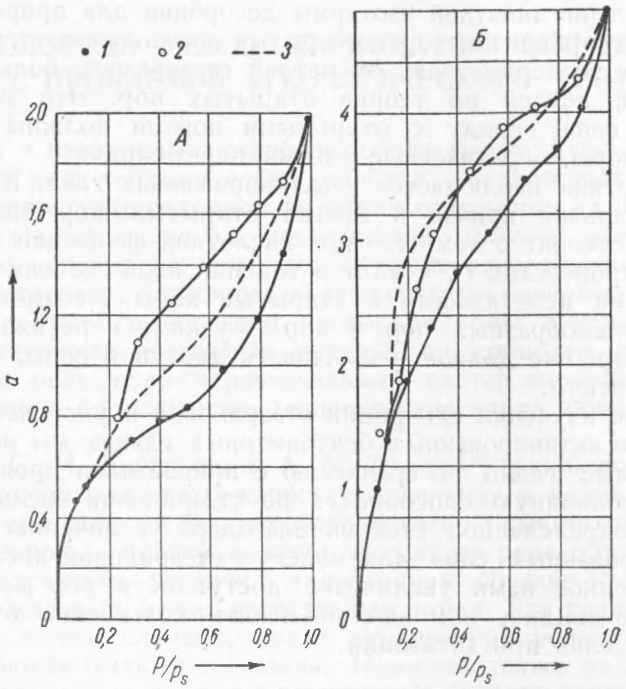


Рис. 2. *1* — адсорбция и *2* — десорбция паров бензола при 20°; *3* — десорбция по теории открытых пор. *А* — на природной аскаглине (352); *Б* — на активированной аскаглине (452)

и энергичном перемешивании. После активации глины промывали до практически полного удаления сульфат-ионов и сушили. Порошкообразные сорбенты прессовали в таблетки, которые затем измельчали в зерна. Исследование сорбции и десорбции паров бензола проводили на сорбционной установке с кварцевыми микровесами типа установки К. В. Чмутова ([5]).

Адсорбенты в виде зерен (диаметром 1—2 мм) помещались в специальные чашечки и вводились в сорбционные трубки. Эвакуирование сорбентов проводилось вначале при комнатной температуре, а затем при 100° до достижения предельного вакуума («прилипания ртути»). Сорбционные трубки и помещение термостатировались. Измерение проводилось при 20°.

Наши опыты по сорбции паров бензола показали, что как для природных, так и для активированных бентонитовых глин Гумбри и Аскана наблюдается практически обратимый гистерезис ([8]). Для иллюстрации этого положения на рис. 1 приведены изотермы сорбции и десорбции паров бензола на образцах природного и активированного серной кислотой гумбрина. Как видно из рисунка, точки первого и

повторного опытов хорошо ложатся на одну общую кривую. Аналогичное положение мы наблюдали и при исследовании других образцов глин.

Самый факт существования обратимого гистерезиса у глин свидетельствует о возможности наличия в глинах как открытых, так и бутылкообразных пор и полостей с узкими перетяжками. Как уже говорилось, теория открытых пор дает возможность на основании изотермы сорбции построить изотерму десорбции в предположении существования в адсорбенте только открытых пор. Мы использовали эту возможность и построили такие изотермы десорбции. Эти изотермы изображены на рисунках пунктиром.

Сопоставление опытной изотермы десорбции для природных глин с изотермой десорбции по теории открытых пор показывает, что площадь, ограниченная экспериментальной петлей гистерезиса, больше площади, ограниченной петлей по теории открытых пор. Это значит, что у природных глин наряду с открытыми порами должны быть также различные поры, ограниченные узкими перетяжками.

Иная картина наблюдается у активированных глин. В этом случае экспериментальная кривая и кривая открытых пор близки друг к другу. Это говорит о том, что при кислотной активации глин, наряду с другими процессами ([8],[9]), идет в той или иной степени превращение пор с узкими перетяжками в открытые поры. Несомненно, превращение бутылкообразных пор и пор с узкими перетяжками с обоих концов в открытые должно увеличивать доступ в поры, особенно для крупных молекул.

Ранее при изучении адсорбции стеариновой и уксусной кислоты на природных и активированных бентонитовых глинах мы показали, что активированные глины по сравнению с природными проявляют повышенную сорбционную способность по стеариновой кислоте. Это происходит в определенной степени благодаря увеличению доступности пор активированных глин для молекул стеариновой кислоты.

Обнаруженное нами увеличение доступности пор при кислотной активации, очевидно, поможет объяснить повышение отбеливающей способности глин при активации.

Институт химии им. П. Г. Меликишвили
Академии наук Груз.ССР

Поступило
28 VI 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел, М., 1953. [2] М. М. Дубинин, Физико-химические основы сорбционной техники, М., 1935. [3] М. М. Дубинин, К. В. Чмутов, Физико-химические основы противогазового дела, М., 1939. [4] С. П. Жданов, Применение теории капиллярной конденсации для исследования структуры пористых сорбентов, Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел, М., 1953. [5] С. Брунауэр, Адсорбция газов и паров, 1, под ред. М. М. Дубинина, М., 1948. [6] L. H. Cohan, J. Am. Chem. Soc., 60, 433 (1938). [7] L. H. Cohan, ibid., 66, 98 (1944). [8] Г. В. Цицишвили, Аннотация докладов 1-й объедин. научн. сессии, созываем. Инст. хим. АН Груз. ССР совместно с Инст. хим. Акад. наук Арм. и Азерб. ССР, Тбилиси, 1953. [9] Г. В. Цицишвили, Д. Н. Барнабишвили, ДАН, 92, № 3 (1953).