ПОВЕРХНОСТНЫЕ ОКИСЛЫ И АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА АКТИВНЫХ УГЛЕЙ

М. М. Дубинин (Москва)

Адсорбция кислорода на углеродных адсорбентах и, в особенности, активных углях представляет большой интерес по причине наличия чисто физических и химических процессов взаимодействия. Протекание этих процессов тесно связано с особенностями самого вещества активных углей — элементарного углерода, их строением и параметрами, определяющими взаимодействие кислорода и угля, т. е. температурой и давлением.

Активные угли принадлежат к группе графитовых тел. Характерной чертой их структуры является расположение атомов углерода по вершинам правильных шестиугольников на одинаковых расстояниях друг от друга. В элементарных кристаллитах углерода активных углей эти гексагональные кольца в общем случае не образуют аналогичной графиту правильной слоистой кристаллической решетки, а расположены менее упорядоченно.

Активные угли имеют сложную пористую структуру[1] и состоят из совокупности контактирующих и, следовательно, связанных друг с другом кристаллитов углерода, средние размеры которых составляют приблизительно 23 × 9 А. В зависимости от степени взаимной связи кристаллитов только часть их внешней поверхности, достигающей 2000 $м^2/г$, доступна для адсорбируемых молекул. Поэтому удельная поверхность активных углей обычно заключается в пределах от 400 до 900 $м^2/г$.

Атомы углерода в гексагональных кольцах связаны друг с другом ковалентными связями. Об их прочности можно судить по высокой теплоте сублимации углерода[2], составляющей при 20° ~141 тыс. *кал/моль*. Элементарные соображения приводят к выводу, что атомы углерода поверхности кристаллитов не являются энергетически равноценными. В первую очередь это относится к атомам углерода призматических граней и к ребрам кристаллитов, которые могут представлять собой обрывки разрушенных гексагональных колец, т. е. являться боковыми цепочками, содержащими один или более атомов углерода. Такие атомы обладают ненасыщенными валентностями и естественно характеризуются склонностью к химическому взаимодействию с посторонними молекулами или радикалами.

В первоначальной стадии получения активных углей свободные валентности таких атомов на поверхности уже образовавшихся кристаллитов углерода насыщаются в результате присоединения радикалов — продуктов термического разложения органических веществ. В стадии активирования при температуре 900—950° эти радикалы частично отщепляются и, главным образом, окисляются активирующими газами до легко десорбирующихся газообразных веществ. Процесс окисления ведет также к выгоранию части углерода кристаллитов, т. е. разрушению гесагональных колец с возможным появлением их остатков в виде упомянутых боковых цепочек углеродных атомов.

Охлажденный в инертной атмосфере активный уголь химически взаимодействует с кислородом даже при обычной температуре, будучи приведен в соприкосновение с воздухом. Изучению этого процесса посвя-

щены многочисленные исследования, и в дальнейшем будут изложены важнейшие экспериментальные данные и выводы. До этого рассмотрим в общем виде возможные предельные случаи химического взаимодействия кислорода с углем, что необходимо, в частности, для пояснения принятой в статье терминологии.

Взаимодействие кислорода с поверхностью угля может сводиться к адсорбции, обязанной проявлению химических сил. В схеме этот процесс можно представить себе таким образом, что адсорбируемые молекулы кислорода распадаются на атомы, которые химически соединяются с атомами углерода поверхности угля, обладающими ненасыщенными валентностями. В равновесной газовой фазе содержится только кислород. Продуктом адсорбции являются поверхностные химические соединения, в данном случае — окислы углерода, не образующие новой фазы, так как атомы углерода остаются в кристаллической решетке. Следовательно, поверхностные химические соединения в принципе не могут быть выделены в виде индивидуальных веществ. Однако вследствие наличия химической связи поверхностные соединения обладают химическими свойствами, характерными для обычных объемных соединений с соответствующими функциональными группами; их часто рассматривают и схематически изображают в виде своеобразных поверхностных радикалов[3].

Рассматриваемый процесс адсорбции, обязанный проявлению химических сил, характеризуется энергией активации и как следствие — резкой зависимостью скорости взаимодействия от температуры. Такой случай адсорбции обычно относят к разновидности так называемой активированной адсорбции[4]; признаком ее является сорбция, связанная с наличием энергии активации. Однако понятие об активированной адсорбции более широко и сами процессы могут иметь различный механизм. Поэтому описанный случай взаимодействия будем называть химической адсорбцией, применяя симметричный термин физической адсорбции, который получил широкое распространение.

Другим крайним случаем возможного химического взаимодействия кислорода и активного угля является хемосорбция, происходящая при подходящих температурных условиях. Под хемосорбцией обычно понимают гетерогенную химическую реакцию, распространяющуюся постепенно на весь объем твердого тела. Продуктом реакции является новое вещество в виде новой фазы, как, например, углекислый кальций при хемосорбции двуокиси углерода окисью кальция. В таком случае на поверхности реагирующего твердого тела образуется слой продуктов реакции, пористая структура которого часто определяет диффузионную кинетику процесса. Собственно химическое взаимодействие, как и для гомогенных химических реакций, характеризуется энергией активации.

Особенностью хемосорбции в рассматриваемой системе «активный уголь — кислород» является образование газообразных продуктов реакции — окислов углерода, выделяющихся с поверхности твердого тела. Равновесная газовая фаза содержит окислы углерода и ее состав определяется законами химического равновесия. Типичным примером подобного хемосорбционного процесса является активирование угля при высоких температурах, в частности и при применении кислорода в качестве активирующего газа.

Обычно разделение процессов и их номенклатура имеют известные черты условности. Так, по существующим представлениям при высокотемпературном окислении и горении угля одной из стадий является образование промежуточных поверхностных кислородных комплексов, по существу поверхностных химических соединений [5]. В ряде случаев взаимодействия активного угля с кислородом при средних температурах, например 300—500°, также проявляются черты как химической адсорбции, так и хемосорбции. С одной стороны, несомненно образуются поверхностные химические соединения, не обладающие большой стабильностью в рассмат-

риваемых условиях; с другой стороны, сам процесс их образования неизбежно связан с существенным обгаром угля и с появлением в газовой фазе окислов углерода. Предпочтительнее относить такие случаи к разновидности хемосорбции, считая поверхностные химические соединения промежуточными продуктами в процессе окисления угля.

Наличие энергии активации для процессов химической адсорбции и хемосорбции приводит к тому, что их скорости при низких температурах становятся неизмеримо малыми. В результате в этих условиях взаимодействие активного угля и кислорода сводится к физической адсорбции. По опытам Дьюара кислород, адсорбированный углем при температуре жидкого воздуха, может быть десорбирован в неизменном виде без повышения температуры[6]. В более позднем исследовании Ша предварительно эвакуированный при 1100° активный уголь из сахара адсорбировал при —190° кислород, в количестве, составляющем при нормальных условиях 108 *см*^{3}/*г*. Основное количество кислорода десорбировалось при —190°, однако для полного выделения неизменного кислорода необходимо было повысить температуру до 0° в связи с медленной десорбцией остаточного количества газа. Последующее эвакуирование угля при 900° привело к выделению окиси и двуокиси углерода в количестве, эквивалентном 0,8 *см*^{3}/*г* кислорода. Автор отмечает, что химическая адсорбция кислорода могла иметь место в процессе повышения температуры до 0° при десорбции[7]. Таким образом, при низких температурах происходит только физическая адсорбция кислорода на активных углях в результате проявления молекулярных сил.

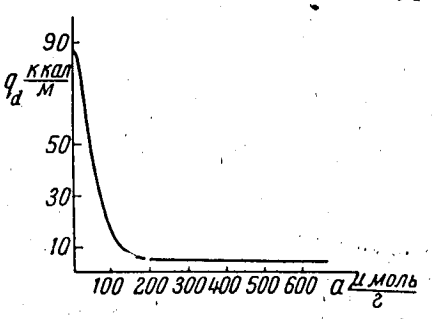


Рис. 1. Зависимость дифференциальной теплоты адсорбции кислорода (q_d в *ккал/моль*) от заполнения поверхности (a в *мкмоль/г*) при 0° для активного угля из скорлупы кокосовых орехов

При температурах, существенно ниже 0°, физическая адсорбция кислорода на активном угле, предварительно эвакуированном при высокой температуре, осложняется одновременно протекающей химической адсорбцией. До температуры 100°, или немного ее превышающей, равновесная газовая фаза состоит из кислорода; содержание углекислого газа ничтожно мало[8]. Следовательно, в этом интервале температур взаимодействие угля с кислородом еще не осложнено хемосорбцией.

Определения дифференциальных теплот адсорбции дают убедительное доказательство участия химических сил в сорбции кислорода в рассматриваемом интервале температур. На рис. 1 изображена зависимость дифференциальной теплоты адсорбции (q_d) от величины адсорбции (a) для кислорода на очищенном активном угле из скорлупы кокосовых орехов при 0° по опытам Маршалла и Бремстон-Кука[9]. Предварительное эвакуирование угля производилось при 1000°. Начальные теплоты адсорбции достигают 90 тыс. *кал/моль*. По мере увеличения заполнения поверхности наблюдается резкое уменьшение дифференциальных теплот адсорбции до величины адсорбции a=80 *мкмоль/г*, соответствующей q_d=8000 *кал/моль*. Дальнейшее возрастание адсорбции до 600 *мкмоль/г* сопровождается более медленным уменьшением дифференциальных теплот до величины 4200 *кал/моль*.

Лендле изучал теплоты адсорбции кислорода при 25° на активном угле из сахара в зависимости от температуры его предварительного эвакуирования[10]. До опытов уголь находился в равновесии с кислородом воздуха при парциальном давлении в 7—8 раз, превышавшем максимальное давление в опытах адсорбции. При применявшихся температурах предварительного эвакуирования угля десорбировался весь физически адсорби-

рованный кислород и часть химически адсорбированного кислорода, возраставшая с повышением температуры. Следовательно, более высокая температура десорбции приводила к освобождению более активных участков поверхности.

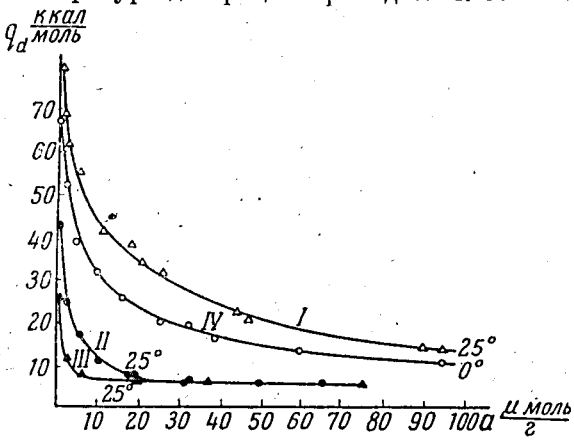


Рис. 2 Зависимость кривых дифференциальных теплот адсорбции от температуры предварительного эвакуирования активного угля из сахара.

Температура эвакуирования и опыта адсорбции. Кривая *I* — 780° при 25°; кривая *II* — 550° при 25°; кривая *III* —330° при 25°; кривая *IV* — 780° при 0°

Результаты опытов приведены на рис. 2. С повышением температуры эвакуирования угля наблюдалось существенное возрастание начальных дифференциальных теплот адсорбции и именно до 80 тыс. *кал/моль* для угля, десорбированного при 780°. Кривая *I* дифференциальных теплот адсорбции для этого угля расположена значительно выше. Повышение температуры обезгаживания угля от 330° (кривая *III*) и до 550° (кривая *II*) оказывает малое влияние на теплоты адсорбции. Для этих кривых при величинах адсорбции 10—25 μ-*моль/г* уже достигается предельное постоянное значение дифференциальной теплоты адсорбции, составляющее ~ 5500 *кал/моль*. Однако этот предел не достигнут даже при адсорбции в 100 μ-*моль/г* на угле, предварительно десорбированном при 780°.

Значительно повышенные дифференциальные теплоты адсорбции, выражающиеся десятками тысяч *кал/моль* для первых порций адсорбированного газа в 80—150 μ-*моль/г* у различных активных углей, позволяют сделать вывод о наличии адсорбции, обязанной проявлению химических сил.

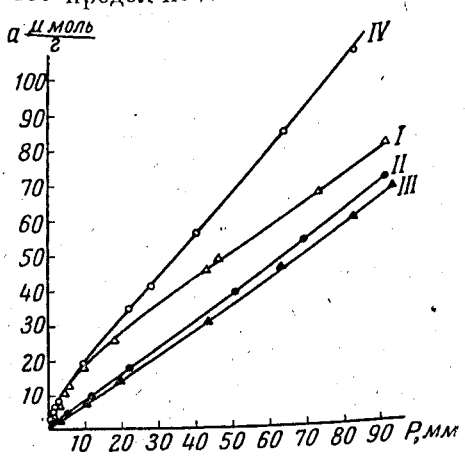


Рис.3. Изотермы адсорбции кислорода на активном угле из сахара в зависимости от температуры его предварительного эвакуирования.

Температура эвакуирования и опыта адсорбции. Кривая *I* — 780° при 25°; кривая *II* — 550° при 25°; кривая *III* — 330° при 25°; кривая *IV* — 780° при 0°

Измеренные Лендле изотермы адсорбции кислорода на активном угле из сахара находятся в соответствии с выводами, сделанными при обсуждении дифференциальных теплот адсорбции (рис. 3)[10]. Только кривая *I* для 25° и кривая *IV* для 0°, отвечающие углю, десорбированному при 780°, представляют собой выпуклые изотермы, указывающие на энергетическую неоднородность поверхности угля. В соответствии с формой кривых дифференциальных теплот адсорбции изотермы *II* и *III*, отвечающие углям, десорбированным при 500° и соответственно 330°, мало отличаются от прямых, характерных для физической адсорбции в области малых заполнений для адсорбентов с энергетически однородной поверхностью. Отсюда следует, что предварительное эвакуирование угля при температуре опыта адсорбции, т. е. при 0 или 25°, не привело бы к заметной десорбции химически адсорбированного кислорода и на таком угле практически наблюдалась бы только физическая адсорбция.

Особый интерес представляют исследования Юца и его сотрудников, применивших магнитный метод для определения доли физически адсорбированного активным углем кислорода в общей величине адсорбции[11]. Идея метода основана на наличии парамагнетизма у физически адсорбированных молекул кислорода и весьма слабого диамагнетизма у кислорода, химически связанного с поверхностью угля. Поэтому измерения адсорбции кислорода на активном угле из сахара сочетались с определением средней магнитной восприимчивости кислорода в сорбированном состоянии, что позволяло вычислить количество физически адсорбированного кислорода. Величина химической адсорбции находилась по разности.

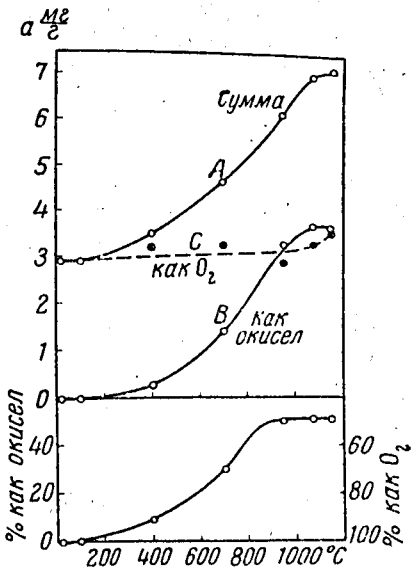


Рис. 4. Количества физически и химически адсорбированного кислорода активным углем из сахара в зависимости от температуры его предварительного эвакуирования

В верхней части рис. 4 изображена зависимость как суммарной адсорбции кислорода, так и ее составляющих — физической и химической адсорбции при 20° и давлении в 160 *мм* рт. ст. от температуры предварительного эвакуирования угля. В соответствии с ранее описанными опытами суммарная адсорбция кислорода увеличивается от 2,9 до 7,2 *мг/г* с повышением температуры десорбции угля от 20 до 1150°. Это возрастание в основном происходит за счет химической адсорбции, которая увеличивается в том же интервале температур предварительной десорбции от 0 до 3,7 *мг/г*. Физически адсорбированное количество кислорода в основном интервале температур эвакуирования изменяется весьма мало и именно от 2,9 до 3,2 *мг/г*. В дальнейшем мы еще вернемся к обсуждению этого интересного факта.

Кривая на нижней части графика наглядно иллюстрирует возрастание доли химической адсорбции в общей величине адсорбции кислорода при увеличении температуры предварительного эвакуирования угля. Максимальное количество химически адсорбированного кислорода достигает 115 *μ-моль/г* и находится в хорошем соответствии с количеством кислорода, ранее оцененным для области повышенных дифференциальных теплот адсорбции (80—150 *μ-моль/г*).

Если активный уголь предварительно эвакуирован при высокой температуре, то первые порции вначале физически адсорбированного кислорода связываются химическими силами с наиболее активными участками поверхности угля, т. е. переходят в химически адсорбированное состояние. В связи с наличием энергии активации при химической адсорбции этот процесс превращения требует определенного времени. Величины энергии активации несомненно зависят от активности участков поверхности угля, обуславливающих химическую адсорбцию, и, согласно общим соображениям, увеличиваются при переходе к менее активным участкам. Поэтому с возрастанием общей величины адсорбции скорость превращения физически адсорбированного кислорода в химически связанный резко падает и при достаточном заполнении поверхности угля практически достигается определенное и постоянное количество химически адсорбированного кислорода. Это количество кислорода зависит от температуры предварительного эвакуирования угля, определяющей общее число освобождающихся активных участков поверхности, обуславливающих химическую адсорбцию. Эти соображения находятся в соответствии с результатами одной из

поздних работ Маршалла и Финдлея, исследовавших при 20° кинетику превращения кислорода, физически адсорбированного активным углем, в химически адсорбированный по изменению со временем давления в газовой фазе [12]. Из их опытов следует, что равновесное давление химически адсорбированного кислорода неизмеримо мало и поэтому давление кислорода в газовой фазе при равновесии определяется только физически адсорбированным кислородом.

По данным кинетических измерений, предельная величина химически адсорбированного кислорода при 20° на очищенном активном угле из скорлупы кокосовых орехов, предварительно эвакуированном при 1000°, составляет 84 *µ-моль/г*. Эта величина также находится в хорошем соответствии с количествами химически адсорбированного кислорода, оцененными другими способами, т. е. по повышенным дифференциальным теплотам адсорбции (80—150 *µ-моль/г*) и по магнитным измерениям (115 *µ-моль/г*). Изменение этих величин в некоторых пределах естественно зависит от различия исследованных образцов активных углей.

И, наконец, количество кислорода, химически адсорбированного активными углями, можно оценить по количеству кислорода, десорбируемого из угля при высоких температурах в виде окислов углерода, если уголь до эвакуирования находился в равновесии с кислородом при обычных температурах. Так, по опытам Ша [7] уголь из сахара, предварительно эвакуированный при температуре 1100°, адсорбировал при 0° и равновесном давлении в 760 *мм* рт. ст. 1360 *µ-моль/г* кислорода. В результате эвакуирования на протяжении 5 дней при температуре опыта, т. е. при 0°, десорбировано 1190 *µ-моль/г* кислорода. Отвечающее разности количество кислорода в 170 *µ-моль/г* десорбировалось из угля при ступенчатом повышении температуры эвакуирования до 950° в виде двуокиси и окиси углерода. Непосредственно измеренный объем десорбированных газов по данным анализа был эквивалентен 260 *µ-моль/г* кислорода. В целом, эти данные находятся в соответствии с ранее оцененными величинами химической адсорбции кислорода.

В результате химической адсорбции кислорода на поверхности активного угля образуются поверхностные окислы. Эта идея в общем виде высказывалась многими авторами [13-16,18]. Однако наиболее полно концепция о поверхностных окислах была развита и обоснована Шиловым и его учениками [3, 17—19]. Данные Шиловым формулы поверхностных окислов являются только схемами, подчеркивающими значение определенных функциональных групп, что неоднократно отмечал и сам автор.

В свете рассмотренных представлений о строении углерода в активных углях и основных экспериментальных фактов можно несколько приблизиться к пониманию сложного процесса образования поверхностных химических соединений на активном угле. Как уже отмечалось выше, некоторая неупорядоченность кристаллической структуры углерода в образующихся первоначально кристаллитах приводит к энергетической неравноценности атомов углерода, составляющих их поверхность. При активировании угля имеет место частичное выгорание углерода кристаллитов, сопровождающееся разрушением части гексагональных колец, что, следовательно, приводит к наличию на поверхности кристаллитов на любом этапе процесса остатков колец в виде боковых цепочек, состоящих из одного-двух атомов углерода. Избыток потенциальной энергии таких активных участков поверхности будет зависеть от их положения на поверхности кристаллитов и соответствия той или иной кристаллографической грани, хотя бы искаженной. Таким образом, следует ожидать широкого распределения числа поверхностных атомов углерода кристаллитов по величинам избыточной потенциальной энергии. Абсолютные величины избытка энергии по сравнению с атомами углерода в объеме кристаллитов могут заключаться в пределах от 0 до 141 тыс. *кал/моль*, где верхнее значение отвечает теплоте сублимации углерода.

Уже одно это обстоятельство приводит к возможности образования, в условиях протекания химической адсорбции целой гаммы поверхностных окислов, отвечающих широкому интервалу дифференциальных теплот адсорбции и характеризующихся различной стабильностью. С этой точки зрения, при термической десорбции кислорода из угля при повышении температуры освобождаются все более активные для химической адсорбции участки поверхности угля и соответствующие при последующей адсорбции кислорода более высоким дифференциальным теплотам.

Однако характерной чертой поверхностных окислов, образующихся в результате химической адсорбции, является общность их функциональных свойств как поверхностных радикалов, обладающих способностью к гидратации. В присутствии воды эти поверхностные соединения естественно представить себе в качестве поверхностных гидроксильных групп, имеющих, по Шилову, основной характер и способных к ионному обмену [17-19]. По нашим опытам, один из наиболее активных углей из сахара, полученный путем активирования углекислым газом при 950° и по охлаждении приведенный в соприкосновение с воздухом (уголь 1), адсорбировал из водного раствора 0,325 *мг-экв/г* соляной кислоты при равновесной концентрации 12 *мг-экв/л*.[20] Кислородный эквивалент адсорбции составлял 1,82 *см*^{3}*/г* кислорода при нормальных условиях, или 81 *µ-моль/г*. Эта величина адсорбции кислорода находится в пределах значений, оцененных для химической адсорбции кислорода на угле.

Фрумкин, Буритейн и Левин доказали эквивалентность адсорбции кислорода и соляной кислоты из водного раствора на активном угле из сахара, предварительно эвакуированном при 950° [21]. В отличие от опытов Чмутова [22], применявшего несколько более низкую температуру и меньшую длительность эвакуирования (в опытах Фрумкина 48 час. при 950°, в опытах Чмутова 7 час. при 825°), в отсутствие кислорода уголь не адсорбировал соляной кислоты. Увеличение адсорбции кислорода от 0,016 до 0,125 *мг-экв/г* привело к возрастанию адсорбции кислоты от 0,021 до 0,090 *мг-экв/г*, что следует признать хорошим подтверждением эквивалентности адсорбции кислорода и соляной кислоты. Однако максимальная адсорбция кислорода в 0,12 *мг-экв/г*, или 60 *µ-моль/г*, несомненно отвечала химически адсорбированному кислороду. Таким образом, эти опыты являются замечательным подтверждением основного характера образующихся поверхностных окислов, их количественной гидратации с превращением в поверхностные гидроксильные группы, способные к ионному обмену.

Далее в опытах Бруса и Пилояна исследовано потребление кислорода при адсорбции серной кислоты активным углем из сахара для широкого интервала концентраций — от 0,15 до 1,5 *N* [23]. Опыты были проведены весьма тщательно с учетом аутоокисления угля кислородом. Перед началом опытов уголь находился в равновесии с кислородом при давлении 760 *мм* рт. ст. и температуре ~20°. Потребление кислорода при адсорбции серной кислоты в изученном интервале концентраций составляло от 16 до 31% от кислородного эквивалента адсорбированной кислоты. Так, кислородный эквивалент при максимальной адсорбции кислоты $a = 0{,}86$ *мг-экв/г* составлял 212 *µ-моль/г* кислорода, при фактически потребленном количестве кислорода в 75 *µ-моль/г*. Разность в 137 *µ-моль/г*, очевидно, отвечала химически адсорбированному углем кислороду до опыта адсорбции. Эта последняя величина находится в хорошем соответствии с оцененными ранее значениями химической адсорбции для активных углей. Дополнительно поглощенное количество кислорода в 75 *µ-моль/г* могло привести к образованию ионов OH по схеме процесса, протекающего на газовом электроде, и возможно через промежуточное образование поверхностных окислов угля. Последнее становится вероятным на основании наблюдений Бруса и его сотрудников, заключающихся в том, что при нейтрализации серной кислоты, находящейся в равновесном с углем

растворе, кислород не выделяется, а остается в связанном с углем виде в форме поверхностных окислов.

И, наконец, Уорд и Ридель экспериментально обосновали, что наиболее активные участки поверхности угля способны к аутоокислению при взбалтывании активного угля с водой, содержащей растворенный воздух или кислород [16]. По мнению этих авторов, такие легко окисляющиеся части поверхности угля одновременно являются участками, которым при адсорбции кислорода отвечают повышенные дифференциальные теплоты адсорбции. Для трех изученных углей получены практически постоянные отношения скоростей аутоокислений углей в $\frac{мм^3 O_2}{г \cdot час}$ к максимальным количествам химически адсорбированного кислорода, выраженным в $см^3/г$. Эти отношения заключались в пределах от 230 до 270.

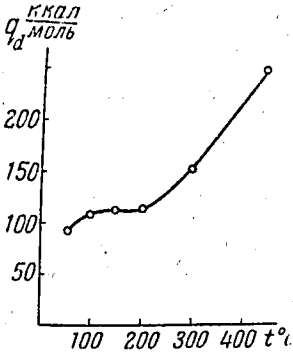


Рис. 5. Зависимость дифференциальной теплоты сорбции кислорода активным углем от температуры для величин сорбции в 10 *µ-моль/г*

Из изложенного становятся более ясными основные особенности процесса химической адсорбции кислорода активными углями и свойства образующихся поверхностных соединений.

Взаимодействие активных углей с кислородом при температурах ~200° и более высоких осложняется хемосорбцией кислорода. Прежде всего это проявляется в том, что в газовой фазе появляется углекислый газ и наблюдается заметный обгар угля. Скорость взаимодействия угля с кислородом существенно уменьшается по сравнению со скоростью химической адсорбции при более низких температурах. Несмотря на выделение углекислого газа, значительное количество кислорода связывается на поверхности угля. Следует заметить, что в рассматриваемом интервале температур физическая адсорбция, если бы она и могла иметь место, привела бы к пренебрежимо малым величинам поглощения кислорода.

В области хемосорбции дифференциальные теплоты сорбции кислорода активными углями остаются высокими и сильно увеличиваются с температурой. На рис. 5 показана эта зависимость для величин сорбции 10 *µ-моль/г* по опытам Гернера и его сотрудников [8,24]. Начальная часть кривой отвечает химической адсорбции. Основную причину очень больших дифференциальных теплот хемосорбции кислорода, достигающих 200 тыс. *кал/моль*, можно связать с окислением части углерода кристаллитов до углекислого газа. Этот процесс приводит к частичному разрушению гексагональных колец атомов углерода с образованием боковых цепочек, состоящих из наиболее изолированных атомов. Хемосорбция кислорода на таких особо активных участках поверхности, характеризующихся значительным избытком потенциальной энергии, обуславливает весьма высокие дифференциальные теплоты сорбции, превышающие теплоты образования обычных окислов углерода. В результате общий тепловой эффект хемосорбции больше, чем для химической адсорбции[10].

Энергия активации при хемосорбции кислорода значительно выше, чем при химической адсорбции. Это дает возможность выделить, на основании кинетических измерений, из общей величины сорбции для не слишком малого времени взаимодействия количество химически адсорбированного кислорода, предполагая, что последний процесс завершается относительно быстро. Такие соображения служили Лендле основанием для построения изобар сорбции кислорода на активном угле из сахара, соответствующих времени взаимодействия кислорода и угля в 90 мин.[10]. Эти изобары изображены на рис. 6.

Верхняя кривая отвечает суммарной реакции или общей величине сорбции кислорода. Непрерывно падающая кривая, по Лендле, соответ-

ствует первичной реакции. Нижняя кривая с максимумом выражает значительно более медленную вторичную реакцию. Построенные Лендле изобары передают только качественную картину сложного взаимодействия кислорода и активного угля и по общему характеру напоминают изобары для физической и активированной адсорбции [4]. Первичная реакция при низких температурах обязана физической адсорбции, наряду с химической адсорбцией. При более высоких температурах основное значение приобретает химическая адсорбция. Вторичная реакция, повидимому, отвечает хемосорбции. Следует заметить, что в интервале от 40 до 90 мин. величины хемосорбции возрастают приблизительно прямо пропорционально времени и, следовательно, при большей длительности были бы достигнуты существенно повышенные величины хемосорбции.

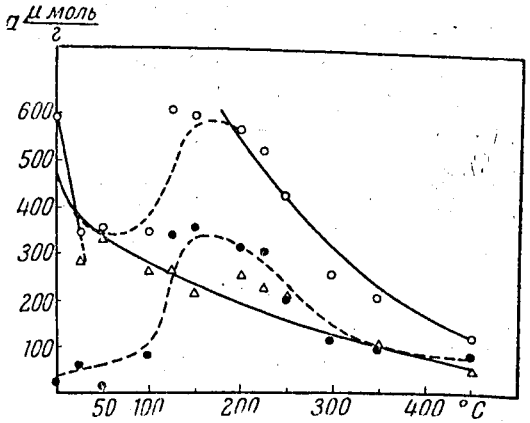


Рис. 6. Изобары сорбции кислорода для активного угля из сахара при давлении в 33 *мм* рт. ст.

Хемосорбция кислорода активными углями приводит к образованию поверхностных окислов, которые, на основании ранее изложенных соображений, отличаются по строению и стабильности, т. е. представляют собой целую гамму поверхностных химических соединений. Различия в свойствах этих окислов вытекают из кинетических измерений Стрикленд-Констебля [25].

Значительная часть этих окислов способна к гидратации с образованием поверхностных радикалов кислого характера, которые естественно представить в виде поверхностных карбоксильных групп. Таким образом общность функциональных свойств поверхностных окислов — продуктов хемосорбции кислорода — заключается в их кислом характере. Активные угли с кислыми поверхностными окислами обладают способностью адсорбировать основания из водных растворов в результате понообменной адсорбции. Образование и свойства окисленных углей были изучены нами [18,26,27], Кройтом [28], Брунсом и его сотрудниками [29] и рядом других исследователей.

При окислении активного угля кислородом воздуха заметное образование кислых поверхностных окислов начинается при температуре ~300° и достигает максимума при 400—450°. При дальнейшем повышении температуры процесса количество кислых окислов на поверхности угля резко уменьшается и при 800—850° становится неизмеримо малым [18,27,29]. Если выделяющиеся газообразные окислы углерода при окислении угля рассматривать, по Шилову, в качестве продуктов распада поверхностных окислов, то можно сделать вывод, что приблизительно до 450° кислые окислы быстрее образуются, чем разлагаются. При более высоких температурах скорость разложения значительно больше скорости образования окислов [18]. Таким образом, кислые поверхностные окислы могут быть полностью разрушены путем эвакуирования активного угля при температурах 900—1000°.

В результате хемосорбции кислорода при 500° его содержание в активном угле из сахара, по данным элементарного химического анализа, достигает 13,1 %, или 8,2 *мг-моль/г*. Такой уголь при равновесной концентрации в 100 *мг-экв/г* адсорбирует 2,24 *мг-экв/г* едкого натра из водного раствора. Кислородный эквивалент адсорбции щелочи равен 1,7 *мг-моль/г*, или ~21 % от содержания кислорода в угле. Повидимому, кислые поверх-

ностные окислы составляют только некоторую долю общего количества окислов угля, образующихся в результате хемосорбции; их относительное содержание резко возрастает в интервале температур от 200 до 500° [27]. Опыты Стрикленд-Констебля также подтверждают эти выводы [25].

Взаимодействие активного угля с кислородом при температурах 900° и более высоких представляет собой хемосорбцию, продуктами которой являются только газообразные окислы углерода. Поверхностные окислы в этих условиях играют роль только нестойких промежуточных продуктов реакции и в измеримых количествах в угле не накапливаются. В результате, путем достаточно длительного предварительного эвакуирования угля при температуре ~1000°, возможно освободить его от поверхностных химических соединений — продуктов химической адсорбции и хемосорбции. Строго говоря, при такой термической обработке в точности не воспроизводится та поверхность угля, которая, например, существовала до процесса химической адсорбции, так как десорбция химически связанного кислорода происходит в форме газообразных окислов углерода и, следовательно, сопровождается своеобразным обгаром угля. Можно предполагать, что поверхность угля воспроизводится только в статистическом смысле.

Описанные явления химической адсорбции и хемосорбции кислорода свойственны не только активным углям, но и углеродным адсорбентам вообще (термически обработанные сажи, графит, алмаз). Опыты Баррера по взаимодействию кислорода с алмазным порошком при различных температурах позволяют сделать совершенно аналогичные выводы [30].

Выше уже упоминалось, что удельная поверхность активных углей обычно заключается в пределах 400—900 $м^2/г$. Максимальные величины химической адсорбции вряд ли превышают 200 *мк-моль/г* кислорода; для случая образования кислых поверхностных окислов в результате хемосорбции емкость угля по ионному обмену в благоприятных случаях не превосходит 2,5 *мг-экв/г* едкого натра или химического эквивалента по кислороду в 1900 *мк-моль/г*. Если предполагать что кислород в поверхностных соединениях химически связан с углом в виде атомов, то при радиусе атома кислорода в 1,4 Å заполненная атомами кислорода поверхность угля при химической адсорбции не будет превышать 15 $м^2/г$ и при хемосорбции — 140 $м^2/г$. Приняв среднюю поверхность для активного угля ~700 $м^2/г$, мы получим предельное заполнение поверхности ~2% в результате химической адсорбции и ~20% — в результате хемосорбции кислорода. Таким образом, основные поверхностные окислы заполняют очень малую долю поверхности активного угля, а кислые — более существенную.

Образование поверхностных окислов в результате химической адсорбции и хемосорбции кислорода изменяет химическую природу поверхности активных углей и оказывает существенное влияние на адсорбцию электролитов из водных растворов. В этом направлении были проведены обширные исследования и мы уже ознакомились с основными фактами.

Изучению влияния поверхностных окислов на адсорбцию парообразных веществ активными углями посвящены работа Бруиса [31] и наши исследования [32-35]. Они привели к согласным результатам и в заключение целесообразно рассмотреть основные факты и выводы.

В случае адсорбции паров органических неполярных веществ отдельные атомы кислорода, химически связанные с поверхностью активного угля, не могут сколько-нибудь заметно повлиять на величину адсорбционного потенциала. Это следствие вытекает из самой природы дисперсионного взаимодействия молекул неполярных веществ с поверхностью угля. В качестве примера на рис. 7 изображены в полулогарифмической шкале изотермы адсорбции паров бензола при 20° на угле Б1 с кислыми поверхностными окислами и угле Б3 с поверхностью, свободной от кислых окислов [34]. Уголь Б3 был получен путем термической обработки

угля Б1 в вакууме при 1000°. Оба образца изученных углей Б1 и Б3 имели идентичную пористую структуру. Точки изотерм хорошо ложатся на одну и ту же кривую, и можно сделать вывод, что поверхностные окислы угля не оказывают влияния на адсорбционные свойства углей в отношении паров неполярных веществ. С этим выводом находятся в согласии уже рассмотренные результаты опытов Юца, в которых образование поверхностных окислов угля практически не сказывалось на физической адсорбции кислорода [11].

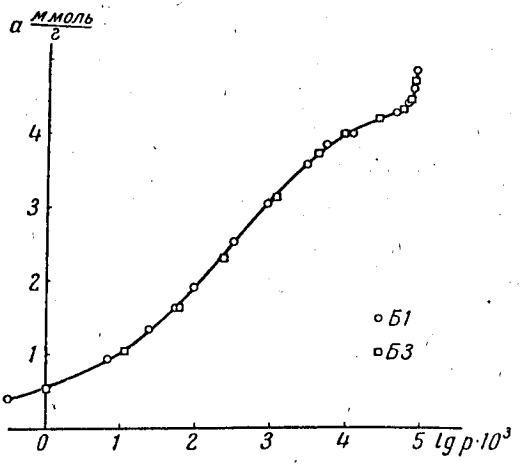


Рис. 7. Изотермы адсорбции паров бензола при 20° в полулогарифмической шкале

Уголь Б1 с кислыми поверхостными окислами; уголь Б3, не содержащий кислых окислов

Поверхностные окислы угля оказывают весьма существенное влияние, в отличие от паров бензола, на адсорбцию водяных паров. В качестве примера на рис. 8 изображены изотермы сорбции и десорбции паров воды при 20° на практически идентичных по пористой структуре углях Б2 и Б4. Уголь Б2 содержал на своей поверхности кислые окислы, поверхность угля Б4 была свободна от этих окислов. Поверхностные окислы приводят к существенному возрастанию адсорбции паров воды во всем интервале относительных давлений. В результате окисления поверхности угля области основного подъема сорбционной и десорбционной ветвей изотермы смещаются в сторону меньших относительных давлений.

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 при адсорбции водяных паров. Судя по опытам с сажами, при отсутствии окислов адсорбция паров воды для единицы поверхности углеродного адсорбента становится ничтожно малой, вплоть до предельно высоких равновесных давлений [38].

В развиваемых в нашей лаборатории представлениях о механизме сорбции паров воды углеродными адсорбентами и, в частности, активными углями поверхностные окислы играют роль первичных адсорбционных центров для адсорбции молекул воды [34,36-39]. 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 по причине 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. Дальнейшее течение процесса сорбции связано с полимолекулярной адсорбцией и, возможно, с капиллярной конденсацией при благоприятной пористой структуре угля. Но наиболее характерные и специфические черты адсорбции паров воды

проявляются в области мономолекулярного заполнения, описывающейся вогнутой изотермой с резким подъемом.

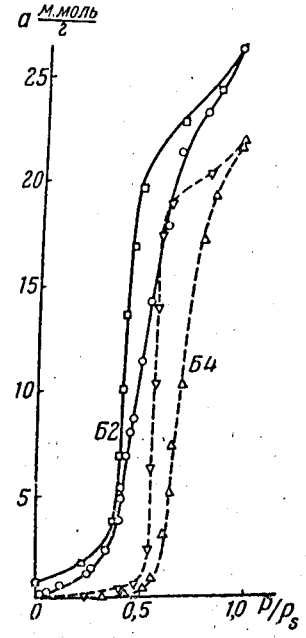


Рис. 8. Изотермы сорбции и десорбции паров воды при 20° на угле Б2 с кислыми поверхностными окислами в угле Б4, не содержащем кислых окислов

Представления об адсорбции водяных паров активными углями в результате проявления водородных связей имеют обоснование в приблизительно постоянных и весьма близких к теплоте конденсации паров воды в объемной фазе дифференциальных теплотах адсорбции во всей области заполнений. В качестве примера на рис. 9 приведена кривая дифференциальных теплот адсорбции паров воды на активном угле по опытам Киселева и его сотрудников[40]. Уровень скрытой теплоты конденсации обозначен прерывистой прямой.

Таким образом, адсорбцию паров воды на активных углях мы можем рассматривать как адсорбцию, происходящую на энергетически однородных адсорбционных центрах на поверхности угля. Если через a_0 обозначить число первичных адсорбционных центров, а через a — величину адсорбции при относительном давлении h, то условие динамического равновесия при адсорбции выразится уравнением:

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

где скорость адсорбции пропорциональна общему числу первичных и вторичных адсорбционных центров и давлению h, а скорость десорбции — числу вторичных адсорбционных центров, равному количеству адсорбированных молекул воды. Изотерма адсорбции для области мономолекулярного заполнения поверхности по формуле (1) выразится уравнением

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

где отношение кинетических констант k_2/k_1 обозначено через c.

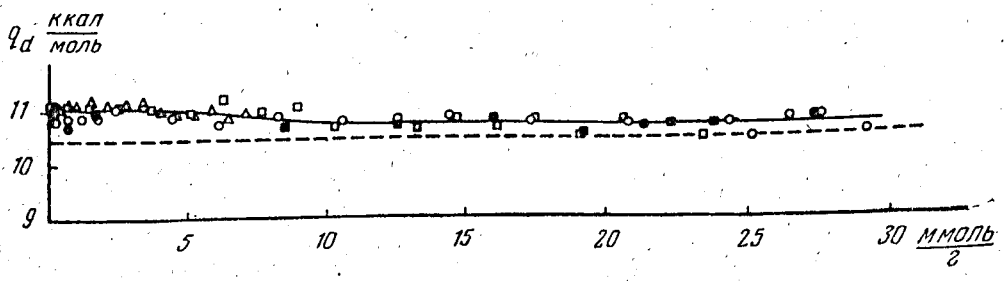


Рис. 9. Зависимость дифференциальной теплоты адсорбции паров воды на активном угле при 23° от величины адсорбции

При относительных давлениях, при которых $ch \ll 1$, величина адсорбции приблизительно прямо пропорциональна давлению. При h, приближающихся к $\frac{1}{c}$, происходит резкий подъем изотермы. В соответствии с исходными допущениями уравнение изотермы (2) не учитывает предела адсорбции и применимо при относительных давлениях $h < \frac{1}{c}$;

в линейной форме оно имеет вид:

$$\frac{h}{a} = \frac{1}{ac_0} - \frac{1}{a_0} h. \qquad (3)$$

В качестве примера на рис. 10 изображена в линейной форме адсорбционная ветвь изотермы паров воды для активного угля Б2 с кислыми поверхностными окислами для величин адсорбции, не превышающих 40% от предела сорбции. Экспериментальные точки в общем удовлетворительно укладываются на прямую линию. В данном случае $a_0 = 1{,}43$ *мг-моль/г*, причем уравнение применимо до величины адсорбции $a' = 10$ *мг-моль/г*. Таким образом $a' \gg a_0$.

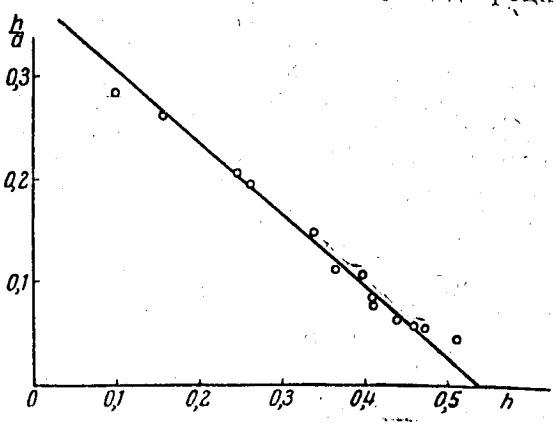


Рис. 10. Изотерма адсорбции паров воды в линейной форме для угля Б2 при 20°

В таблице приведены значения констант уравнения изотермы для активных углей первой группы с основными поверхностными окислами (верхняя часть таблицы) и углей второй группы с кислыми поверхностными окислами. Величины a_0 выражены в *мкмоль/г*.

Константы уравнения изотермы адсорбции паров воды на активных углях

Группа углей	Уголь	a_0	c
I	Уголь С из сахара Бруса [31]	75	1,56
	Уголь 4	412	1,78
II	Уголь В из сахара Бруса [31]	3410	1,71
	Уголь Б2	1430	1,85

Ранее для активных углей первой группы были оценены величины химически адсорбированного кислорода до 200 *мкмоль/г* или 400 *мкэкв/г*. Константы a_0 или число первичных адсорбционных центров для углей этой группы не превышают возможного количества атомов кислорода, химически связанных с поверхностью. Заметим, что уголь С Бруса подвергался термической обработке в атмосфере водорода при 800°.

По данной ранее оценке количество хемосорбированного кислорода в форме кислых поверхностных окислов не превосходит 1900 *мкмоль/г* или 3800 *мкэкв/г*. Поэтому число первичных адсорбционных центров для окисленных углей в 1400—3400 *мкмоль/г* воды находится в удовлетворительном соответствии с количеством кислорода, связанным химически с поверхностью угля в виде кислых окислов. Таким образом, изучение изотерм адсорбции паров воды дает независимую информацию о числе первичных адсорбционных центров угля.

Задачи дальнейших исследований должны заключаться в изучении природы первичных адсорбционных центров углеродных адсорбентов, имеющих значение для адсорбции веществ в результате образования водородных связей. Следует более детально изучить условия образования и разрушения этих центров параллельно с проведением весьма тщатель-

ных сорбционных измерений, а также анализов как адсорбентов, так и десорбируемых газов. Было бы весьма желательным получить представления о природе первичных адсорбционных центров на основе применения новых физических методов исследования, таких, как, например, микроволновая спектроскопия.

Свободные валентности атомов углерода кристаллитов могут быть насыщены атомами других элементов. Среди них в принципе могут быть как способные к образованию водородных связей с молекулами воды, так и лишенные этого свойства. Детальное изучение сорбции паров воды и других аналогичных веществ представило бы для таких случаев принципиальный интерес. Помимо этого, важно дальше развивать теоретические представления о механизме сорбции паров воды на углеродных адсорбентах и, в частности, на активных углях.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. М. Дубинин, Усп. хим., 1955, 24, 3.
2. H. Kohn, M. Guckel, Naturwiss., 1924, 12, 139.
3. Л. К. Лепинь, Усп. хим., 1940, 9, 533.
4. H. S. Taylor, A. T. Williamson, J. Am. Chem. Soc., 1931, 53, 813, 2168.
5. V. Sihvonen, Trans. Faraday Soc., 1938, 34, 1062.
6. J. Dewar, Proc. Roy. Soc., 1904, A74, 122.
7. M. S. Shah, J. Chem. Soc. (London), 1929, 2661, 2676.
8. W. E. Garner, McKie, J. Chem. Soc., 1927, 2451.
9. M. J. Marshall, H. E. Bramston-Cook, J. Am. Chem. Soc., 1929, 51, 2019.
10. A. Lendle, Z. phys. Chem., 1935, A, 172, 77.
11. R. Juza, H. Lüble, L. Heinlein, Z. anorg. Chem., 1949, 258, 105.
12. M. J. Marshall, R. A. Findlay, Canad. J. of Research, 1940, B, 18, 39.
13. T. F. E. Rhead, R. V. Wheeler, J. Chem. Soc., 1913, 103, 461, 1210.
14. H. H. Lowry, G. A. Morgan, J. Am. Chem. Soc., 1920, 42, 1408.
15. E. K. Rideal, W. M. Wright, J. Chem. Soc., 1925, 127, 1347.
16. F. C. H. Ward, E. K. Rideal, J. Chem. Soc., 1927, 5117.
17. N. Schilow, K. Tschmutow, Z. phys. Chem., 1930, A148, 233.
18. N. Schilow, H. Schatunowskaja, K. Tschmutow, Z. phys. Chem., 1930, A149, 211.
19. N. Schilow, H. Schatunowskaja, K. Tschmutow, Z. phys. Chem., 1930, A, 150, 31.
20. М. М. Дубинин, ЖРХО, 1930, 62, 1829.
21. A. Frumkin, R. Burstein, P. Lewin, Z. phys. Chem., 1931, A157, 442.
22. N. Schilow, K. Tschmutow, Z. phys. Chem., 1929, A143, 41.
23. B. Bruns, A. Pilojan, Z. phys. Chem., 1931, A155, 77.
24. E. A. Blench, W. E. Garner, J. Chem. Soc., 1924, 125, 1288.
25. R. T. Strickland-Constable, Trans. Faraday Soc., 1938, 34, 1074.
26. M. Dubinin, Z. phys. Chem., 1930, A150, 145.
27. М. М. Дубинин, Е. Д. Заверина, ЖФХ, 1938, 12, 380.
28. H. R. Kruyt, G. S. de Kadt, Koll.-Z., 1929, 47, 44.
29. B. Bruns, M. Maximowa, E. Pos., Koll.-Z, 1933, 63, 286.
30. R. M. Barrer, J. Chem. Soc., 1936, 1256, 1261.
31. Б. Бруне, М. Максимова, ЖФХ, 1933, 4, 554.
32. Е. Д. Заверина, М. М. Дубинин, ЖФХ, 1939, 13, 151.
33. М. М. Дубинин, Е. Д. Заверина, ЖФХ, 1947, 21, 1373.
34. М. М. Дубинин, В. В. Серпинский, ДАН, 1954, 99, 1033.
35. М. М. Дубинин, Е. Д. Заверина, Изв. АН СССР, ОХН, 1955, в. 4.
36. Н. Н. Авгуль, О. М. Джигит, А. В. Киселев, ДАН, 1952, 86, 95.
37. Б. П. Беринг, В. В. Серпинский, Изв. АН СССР, ОХН, 1953, 957.
38. Н. Н. Авгуль, О. М. Джигит, А. В. Киселев, К. Д. Щербакова, ДАН, 1953, 92, 105.
39. М. М. Дубинин, Е. Д. Заверина, Изв. АН СССР, ОХН, 1954, 217.
40. Н. Н. Авгуль, О. М. Джигит, А. В. Киселев, К. Д. Щербакова, ДАН, 1955, 101, 283.