

ОБ АДСОРБЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ОКИСЛЕННЫХ УГЛЕЙ

Б. Брунс и М. Максимова

Явление связывания кислорода поверхностью угля было известно уже давно и подвергалось изучению с различных сторон многими исследователями¹. Старые работы касались, главным образом, механизма образования и распада поверхностных окислов, в то время как физико-химические свойства окисленной поверхности угля оставались совершенно не затронутыми. Этим вопросом стали заниматься только в последнее время, после того как Кройт² показал, что образующиеся при определенных условиях поверхностные окислы обладают кислыми свойствами и поглощают из растворов катионы. Вслед за тем был опубликован ряд работ по свойствам окисленных по способу Кройта углей³, но все они касались только адсорбции из растворов и по преимуществу электролитов, в то время как влияние окисной пленки на адсорбцию нейтральных молекул оставалось совершенно невыясненным. В настоящей работе мы поставили себе целью изучить влияние этой окисной пленки на адсорбцию органических соединений из растворов и из парообразного состояния. Подобное исследование, кроме того что представляет практический интерес, дает возможность изучить влияние строения поверхности адсорбента, не меняя расположения и размеров его пор.

Объектом для изучения влияния поверхностных окислов служил нам уголь, полученный из сахарозы и окисленный, как описано в одной из прошлых статей⁴. Мы применяли хорошо проактивированный уголь, хотя он образует на единицу поверхности и меньше окислов, чем слабо активированный, так как мало активные угли обнаруживают в большой степени явление ультрапористости и могут дать неверное представление об адсорбции органических молекул. Поэтому мы взяли уголь с обгаром в 40%, что соответствует примерно максимуму адсорбционной способности при низких упругостях пара и из слабых растворов⁵.

Исходный активированный уголь, обозначаемый у нас буквой А, подвергался окислению в токе воздуха при 400° в течение 20 часов. Остепени покрытия его поверхностными окислами можно судить по адсорбции едкого натра, равной в данном случае 0,90 миллимолей на 1 г при конечной концентрации 0,00792 молей/л. Окисленный уголь, обозначенный в дальнейшем буквой В, прокаливался затем в токе водорода при 800° до полного распада поверхностных окислов. Этот последний уголь мы обозначали через С. Уголь В отличался, следовательно, от С содержанием окисной пленки, остальные же его свойства, размер и объем капилляров примерно те же, что и угля С. Исходный уголь А отличается от В и С и размерами, и объемом пор, так как при процессе окисления происходит значительное выгорание угля.

В работе все опыты не были проведены с одним исходным образцом угля и в конце пришлось приготовить добавочную порцию, немного отличавшуюся от первой. Поэтому, чтобы не смешивать, мы обозначаем их через А, В, С и А', В', С'.

Адсорбция паров определялась спиралью Мак-Бэна по методу, описанному в одной из прошлых работ⁵. Для каждой изотермы бралась новая навеска угля и перед началом измерения прогревалась в высоком вакууме

при 300° в течение 30 минут, чтобы удалить адсорбированную влагу. Некоторое сомнение вызывала обработка этим методом окисленного угля, так как можно было ожидать разложения поверхностных окислов. Чтобы быть уверенным, что при такой откачке не разлагаются окислы, мы определяли адсорбцию щелочи до и после откачки. Навеска в 0,10 г угля взбалтывалась с 25 см³ 0,01 N NaOH в течение 1,5 часов и 5 см³ раствора оттитровывался 0,01 N H₂SO₄. Адсорбция углем до откачки составляла 3,22 см³, а после откачки 3,23 см³ 0,01 N раствора NaOH. Следовательно, можно считать, что уголь при применявшейся нами откачке не менялся.

При определении адсорбции ряда соединений: HCl, NH₃, HCN нам пришлось изменить метод, так как вес поглощенного газа был очень невелик и ошибка при способе Мак-Бэна становилась довольно значительной. Адсорбция указанных газов определялась на установке, аналогичной описанной в статье Шмидта⁶. Принцип метода заключается в определении изменения упругостей газов до и после соприкосновения с адсорбентом. В этой установке совершенно отсутствуют краны, замененные везде ртутными затворами, что устраняет возможность поглощения адсорбирующихся соединений смазкой. Перед началом опыта уголь, как и при ранее описанном способе, откачивался при 300° до высокого вакуума.

ТАБЛИЦА 1
Адсорбция паров воды (T = 16° C)

У			г			л			б		
А			В			С					
Давление в мм	Адсорб. в %	Работа в кал	Давление в мм	Адсорб. в %	Работа в кал	Давление в мм	Адсорб. в %	Работа в кал			
6,8	0,2	373	1,0	0,9	1477	3,9	0,1	693			
7,2	0,9	340	2,0	1,6	1078	6,1	0,2	436			
7,7	3,0	301	3,8	5,3	708	7,7	1,0	302			
8,0	8,4	379	4,9	11,0	562	8,3	2,5	259			
8,7	26,0	231	6,9	39,9	365	9,2	10,6	199			
10,1	35,8	145	9,8	54,9	163	9,8	38,4	163			
13,0	40,0	0	12,3	59,0	32	10,5	51,4	123			
			13,0	60,0	0	13,0	58,9	0			

ТАБЛИЦА 2
Адсорбция аммиака (T = 16° C)

У			г			л			б		
А			В			С					
Давление в мм	Адсорб. в ммол	Работа в кал	Давление в мм	Адсорб. в ммол	Работа в кал	Давление в мм	Адсорб. в см ³	Работа в кал			
58,0	0,70	2695	0,8	1,05	5122	72,6	0,61	2474			
119,0	1,41	2311	21,4	2,37	3305	154,7	1,29	2039			
178,0	2,10	2099	66,0	3,59	2666	246,5	2,11	1778			
248,0	2,83	1930	129,7	4,87	2256	333,8	3,27	1610			
321,5	3,56	1825	205,4	5,94	2002	384,0	3,72	1533			
374,0	4,14	1783	280,3	6,81	1835						
			342,3	7,65	1718						

В табл. 1 и 2 даны результаты определения адсорбции воды и аммиака. Количества адсорбированного пара даны во всех таблицах в процентах от веса угля кроме NH₃, HCl и HCN, для которых адсорбция выражена в миллимолях на 1 г угля.

Приведенные на табл. 1 и 2 данные нанесены в виде кривых на рис. 1 и 2, из которых видно влияние окисной планки на адсорбцию паров воды и аммиака. Пары воды поглощаются окисленным углем в заметных количествах при малых давлениях, при которых на чистом угле нельзя еще заметить никакой адсорбции. Мы не можем, к сожалению, определить, во сколько раз возрастает количество адсорбированной воды при очень малых давлениях при переходе от чистой поверхности к окисленной, так как при применявшемся нами методе адсорбции на чистом угле это количество было практически неопределимо, но это увеличение во всяком случае не менее, чем в 50 раз. При упругости же насыщенного пара, т. е. при условии заполнения всех пор адсорбента, разница в адсорбции на углях В и С почти исчезает. В прошлой работе⁵, посвященной механизму активации угля, мы высказали предположение, что аномальная форма изотермы адсорбции воды на угле объясняется очень слабыми аттракционными силами между молекулами воды и поверхностью угля и адсорбция протекает, главным образом, за счет аттракционных сил между самими молекулами воды. Влияние аттракционных сил между адсорбированными молекулами на форму изотермы было показано А. Фрумкиным на примере адсорбции жирных кислот на границе вода—воздух⁷. В недавно появившейся работе Фукса⁸

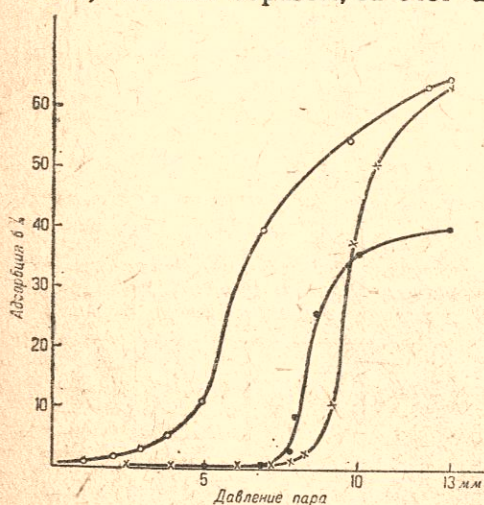


Рис. 1. Адсорбция паров воды на углях:
о — А, о — В, х — С.

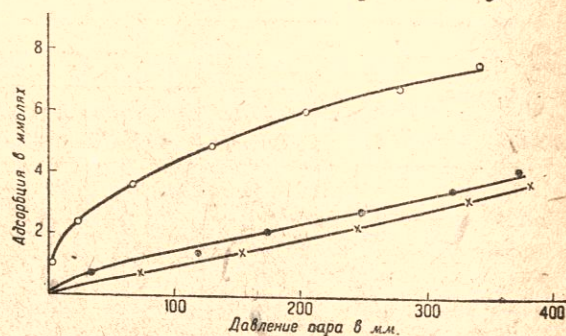


Рис. 2. Адсорбция аммиака на углях:
о — А, о — В, х — С.

сделана попытка установить форму изотермы, беря различные соотношения между аттракционными силами молекул к поверхности и между аттракционными силами адсорбирующимися молекулами друг к другу. Кривые, подобные изотермам адсорбции воды на чистом угле, получены им при предположении, что силы между адсорбированными молекулами значительно больше аттракционных сил между поверхностью и молекулами. Изотерма адсорбции воды на окисленном угле показывает на значительное возрастание аттракционных сил между поверхностью и адсорбируемыми молекулами, по сравнению с таковыми для чистой угольной поверхности. Следует отметить, что плотность окисной пленки на угле, окисленном при нагревании в токе воздуха, невелика⁴ и довольно большая часть поверхности угля остается незанятой окислами. В результате изотерма адсорбции окисленным углем складывается из адсорбции окисленной и неокисленной поверхностью. Недавно приведенные опыты с углем, окисленным в значительно большей степени действием озона, показали, что изотерма адсорбции воды изменяется еще значительно сильнее, приближаясь по форме к изотермам адсорбции углеводородов⁹.

Наблюдающаяся довольно значительная разница в адсорбционной способности углей А и С легко объясняется на основании наших исследований, опубликованных ранее⁵. Как уже сказано в начале статьи, уголь А

был проактивирован до максимума адсорбции при низкой упругости пара и дальнейшая активация, происходящая при его окислении, ведет к падению адсорбционной способности при малых давлениях и повышению — при больших, что видно на примере адсорбции паров воды. При адсорбции

ТАБЛИЦА 3
Адсорбция хлористого водорода *

У			г			л			ь		
А			В			С					
Давление в мм	Адсорб. в ммол	Работа в кал	Давление в мм	Адсорб. в ммол	Работа в кал	Давление в мм	Адсорб. в ммол	Работа в кал			
78,8	2,14	3380	107,8	2,25	3059	55,2	1,30	3462			
196,0	3,64	2855	266,8	3,93	2609	159,0	2,41	3028			
340,0	5,96	2541	437,6	5,68	2354	263,0	3,37	2736			
500,2	7,61	2335	484,8	6,38	2310	382,3	4,68	2525			
552,5	8,33	2278									

других веществ, если определения проведены при давлениях, далеких от давлений насыщенного пара (как HCl и NH_3), адсорбция углем А больше, чем углем С, а при давлениях, близких к насыщенному пару [как $(\text{C}_2\text{H}_5)\text{O}$, C_5H_{12} и остальные], адсорбция углем А меньше, чем углем С. Ввиду сказанного, следовательно, для выяснения действия окисной пленки надо всегда сравнивать угли В и С.

Значительное возрастание адсорбции аммиака показывает, что кислый характер поверхности явно сказывается при адсорбции газов так же, как и при адсорбции из растворов, о которых речь будет ниже. Можно было предположить, что полярные окисные группы

поверхности будут сильнее притягивать молекулы с большим дипольным моментом, но данные по адсорбции хлористого водорода, приведенные в табл. 3, показывают обратное. Хлористый водород адсорбируется на углях В и С почти одинаково. Тоже относится и к адсорбции синильной кислоты, результаты определений которой приведены в табл. 4.

Чтобы наглядно показать влияние окисной пленки, мы вычертили кривые зависимости адсорбционного потенциала, вычисленного по формуле

$$A_x = RT \lg \frac{P_s}{P}$$

от адсорбированного количества для двух характерных случаев адсорбции — хлористого водорода и аммиака. Как видно из рис. 3 и 4, кривые адсорбционного потенциала хлористого водорода углей В и С совершенно совпа-

* Изотермы углей В и С были сняты при различных температурах (13 и 17°С), что было принято во внимание при вычислении адсорбционного потенциала.

дают, в то время как адсорбционный потенциал аммиака при малых объемах адсорбированного вещества более чем в два раза выше для угля В, чем для угля С.

Из приведенных результатов следует, что окисная пленка очень слабо влияет на адсорбцию соединений, имеющих кислые свойства. Так же почти не влияет окисная пленка и на адсорбцию органических соединений с длинной углеводородной цепью.

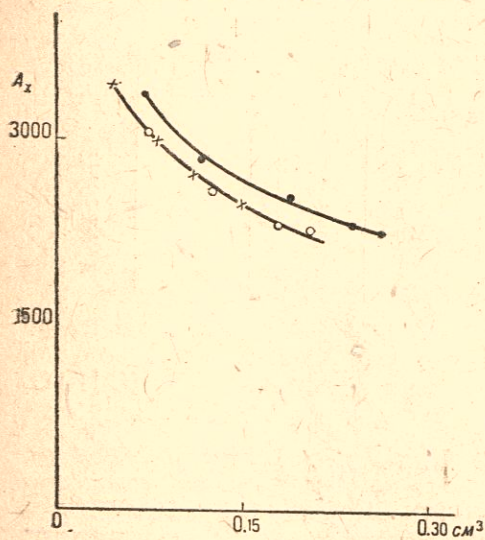


Рис. 3. Адсорбционные потенциалы хлористого водорода на углях: о — А, о — В, х — С.



Рис. 4. Адсорбционные потенциалы аммиака на углях: о — А, о — В, х — С.

В табл. 5, 6, 7 и 8 приведены результаты определения адсорбции пентана эфира, этилового спирта и пропиламина всех трех типов углей. Для первых трех из перечисленных соединений наблюдается слабое повышение

ТАБЛИЦА 5
Адсорбция пропиламина

У г л о л ь					
А		В		С	
Давление в мм	Адсорб. в %	Давление в мм	Адсорб. в %	Давление в мм	Адсорб. в %
0,9	18,3	0,15	9,0	1,0	20,0
5,3	30,4	0,4	15,7	3,2	27,2
14,8	32,1	1,0	25,8	5,7	31,1
34,7	33,1	3,3	33,8	11,1	35,5
62,0	33,6	6,3	36,8	30,0	41,3
116,0	34,4	9,7	38,9	60,0	43,8
165,0	34,9	14,4	40,9	102,0	45,1
185,0	35,1	32,5	44,2	178,0	46,5
		73,0	47,8	201,0	47,3
		147,0	50,7		
		201,0	56,1		

ские силы адсорбции преобладают над силами химической адсорбции и наличие в молекуле основной группы мало способствует увеличению адсорбции.

адсорбируемости при переходе от окисленной к чистой угольной поверхности. Последнее вызвано, вероятно, увеличением объема пор при удалении окисной пленки. В случае пропиламина наблюдается некоторое повышение адсорбции на окисленном угле, но оно значительно меньше того, что наблюдается при адсорбции аммиака. Повидимому, в тех случаях, когда мы имеем дело с большими молекулами органических соединений ван-дер-ваальсов-

Мы не даем всех изотерм адсорбции изучаемых органических веществ, так как они очень близки друг к другу, и ограничиваемся только двумя характерными примерами. На рис. 5 и 6 приведены изотермы пропиламина и этилового эфира на углях А, В и С.

Повышенной гидрофильностью окисленного угля по сравнению с неокисленным, резко сказывающейся при адсорбции паров воды, объясняется и разница в адсорбции из водных растворов органических соединений на указанных углях. Табл. 9 и на рис. 7 приведены данные на адсорбции пропионовой кислоты на углях В и С. Уголь В адсорбирует пропионовую кислоту значительно слабее, чем уголь С.

Последнее вызвано тем, что вода на окисленном угле лучше конкурирует с пропионовой кислотой, чем на неокисленном, и вследствие этого отчасти вытесняет последнюю с поверхности. Совершенно аналогично относится к окисной пленке и пропиловый спирт. Если же в молекулу пропионовой

кислоты ввести основную группу NH_2 (аланин), то порядок адсорбции на углях В и С меняется. Аминогруппа притягивается кислой поверхностью настолько сильно, что аланин успешно конкурирует с водой. Данные по адсорбции аланина приведены в табл. 10 и рис. 8.

Из всего приведенного материала можно сделать вывод, что кислые свойства окисленного угля явно сказываются как при адсорбции из паробо-

ТАБЛИЦА 6

Адсорбция пентана

У г о л ь					
А		В		С	
Давление в мм	Адсорб. в %	Давление в мм	Адсорб. в %	Давление в мм	Адсорб. в %
0,76	17,6	1,0	13,5	1,0	10,2
1,3	22,5	2,1	17,9	2,0	17,0
2,1	23,9	4,7	21,5	4,2	22,1
5,0	25,5	10,4	25,1	12,1	27,7
9,4	26,3	20,0	28,3	19,0	30,1
31,9	27,6	31,7	30,0	32,3	32,5
65,0	28,3	63,0	32,2	66,0	35,5
119,0	28,8	102,0	33,6	104,0	36,5
157,0	29,1	190,0	35,0	194,0	37,5
282,0	29,5	282,0	36,0	287,0	38,5
399,0	30,0	400,0	37,3	399,0	39,1

ТАБЛИЦА 7

Адсорбция эфира

У г о л ь					
А		В		С	
Давление в мм	Адсорб. в %	Давление в мм	Адсорб. в %	Давление в мм	Адсорб. в %
1,0	25,7	1,0	22,6	1,0	14,6
3,0	28,8	3,0	27,5	3,3	25,1
5,4	30,3	5,0	30,5	7,2	30,3
10,7	31,6	10,0	33,8	13,7	34,4
21,1	32,7	20,0	37,4	31,4	40,0
36,0	33,3	33,5	39,7	63,0	42,6
60,0	33,8	64,0	41,9	151,0	45,1
100,0	34,6	100,0	43,3	247,0	46,4
200,0	35,2	199,0	45,3	360,0	47,5
360,0	35,6	360,0	47,8		

разного состояния, так и органических соединений из водного раствора.

Существенным невыясненным в данной работе вопросом является роль воды при образовании кислой пленки на угле. При окислении угля не принималось особых предосторожностей против влаги. Воздух, которым велось окисление, сушился только хлористым кальцием, и уголь соприкасался с лабораторным воздухом при введении его в прибор, где определялась адсорбция. Вследствие этого возможно, что уголь содержал на своей поверхности прочно связанную влагу, не удаляющуюся при прогревании в вакууме до 300°. В таком случае окисные группы играли бы роль ангидрида

ТАБЛИЦА 8
Адсорбция этилового спирта

У г о л ь			
В		С	
Давление в мм	Адсорб. в %	Давление в мм	Адсорб. в %
1,0	0,5	1,0	1,4
3,0	24,3	3,0	27,6
5,2	35,8	5,0	37,2
10,1	42,3	11,4	46,0
19,0	46,2	19,0	47,6
25,6	48,0	29,1	49,5
28,0	49,0	34,4	51,0

ТАБЛИЦА 9
Адсорбция пропионовой кислоты

У г о л ь			
В'		С'	
Конечная концентр. в мол/л	Адсорб. в ммол	Конечная концентр. в мол/л	Адсорб. в ммол
0,00121	0,089	0,000456	0,33
0,0031	0,180	0,00076	0,41
0,0048	0,23	0,00319	0,63
0,0109	0,445	0,00714	1,01
0,0247	0,608	0,0205	1,43
0,0586	1,035	0,0563	2,16
0,128	1,64	0,1209	2,97
0,365	2,47	0,3367	3,75
0,797	3,37	0,866	4,47
1,615	3,85	1,587	5,90

с которым вода дает настоящие группы кислоты. Если это предположение верно, то сильная адсорбция основных соединений становится понятнее, чем при предположении голых окисных групп. Этот вопрос можно решить

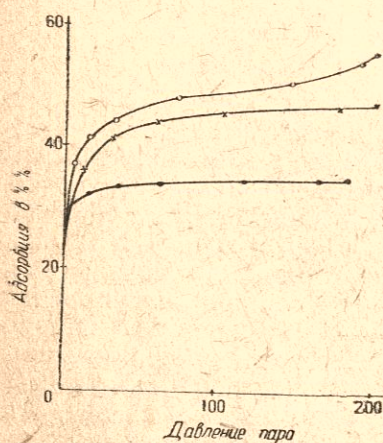


Рис. 5. Адсорбция пропиламина на углях: о — А, о — В, х — С.

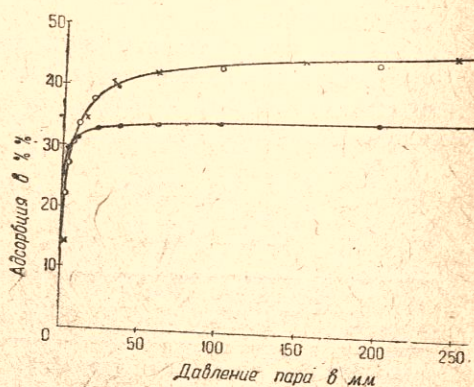


Рис. 6. Адсорбция этилового эфира на углях: о — А, о — В, х — С.

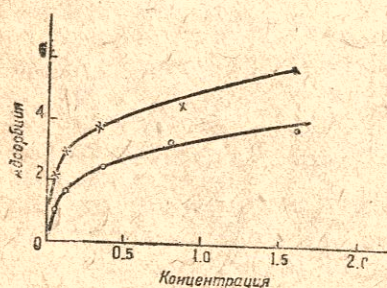


Рис. 7. Адсорбция пропионовой кислоты на углях: о — А, о — В, х — С.

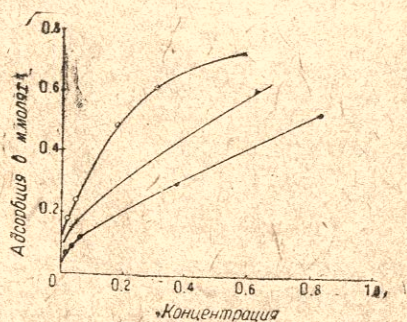


Рис. 8. Адсорбция амино-пропионовой кислоты на углях: о — А, о — В, х — С.

только экспериментально путем проведения всего процесса окисления и адсорбции абсолютно без доступа влаги. Опыты в этом направлении будут нами предприняты в ближайшее время.

Выводы

1. Адсорбция различных веществ из газообразного состояния на чистом и окисленном по методу Кройта углях указывает на явно кислый характер окисной пленки. Соединения, имеющие основной характер, и вода адсорбируются окисленным углем значительно сильнее, чем имеющие кислый или нейтральный характер.

ТАБЛИЦА 10

Адсорбция аминокпропионовой кислоты

У		Г		О		Л		Б	
A'		B'				C'			
Конечная концентр. в <i>мол/л</i>	Адсорб. в <i>ммол</i>	Конечная концентр. в <i>мол/л</i>	Адсорб. в <i>ммол</i>	Конечная концентр. в <i>мол/л</i>	Адсорб. в <i>ммол</i>	Конечная концентр. в <i>мол/л</i>	Адсорб. в <i>ммол</i>	Конечная концентр. в <i>мол/л</i>	Адсорб. в <i>ммол</i>
0,00183	0,04	0,00135	0,05	0,00120	0,07	0,00183	0,04	0,00120	0,07
0,00284	0,05	0,00222	0,07	0,00260	0,08	0,00284	0,05	0,00260	0,08
0,00568	0,06	0,00458	0,10	0,00640	0,10	0,00568	0,06	0,00640	0,10
0,0135	0,07	0,0200	0,18	0,01048	0,12	0,0135	0,07	0,01048	0,12
0,0336	0,09	0,048	0,24	0,0317	0,15	0,0336	0,09	0,0317	0,15
0,064	0,12	0,182	0,49	0,0499	0,17	0,064	0,12	0,0499	0,17
0,373	0,30	0,305	0,61	0,326	0,37	0,373	0,30	0,326	0,37
0,827	0,53	0,593	0,72	0,620	0,61	0,827	0,53	0,620	0,61

2. Окисная пленка почти не влияет на адсорбцию паров органических соединений с углеводородной цепью.

3. При адсорбции органических молекул из водных растворов сильно сказываются гидрофильные свойства окисленного угля, что вызывает понижение адсорбции нейтральных и кислых молекул. Молекулы с основными группами адсорбируются окисленным углем сильнее, чем неокисленным.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова, Москва,
лаборатория поверхн. явлений.

Поступило в редакцию
11 июля 1933 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. C. B. Baker, J. Chem. Soc. 51, 249, 1887; 47, 349, 1885; B. E. Armstrong, J. Soc. Chem. Ind. 24, 278, 1905; T. E. Rhead and R. V. Wheeler, J. Chem. Soc. 99, 1141, 1911; 101, 831, 1912; 103, 461, 1913 и др.; M. S. Shah, J. Chem. Soc. 2661, 1929; 2676, 1929; G. Tamman u. R. Baudell, Z. anorg. Chem. 199, 109, 1931; W. E. J. Broom and W. Travers, Proc. Roy. Soc. (A) 135, 512, 1932.
2. Kruij and de Kadt, Kolloid. Z. 47, 44, 1929; Dubinin, Z. phys. Chem. 150, 1930.
3. J. M. Kalthoff, J. Am. Chem. Soc. 54, 4473, 1932.
4. B. Bruns, M. Maximowa u. E. Pos, Kolloid. Z. 63, 286, 1933.
5. B. Bruns u. O. Zarubina, Kolloid. Z. (в печати).
6. Schmidt, Z. phys. Chem. 91, 1916.
7. A. Frumkin, Z. phys. Chem. 116, 466, 1925.
8. N. Fuchs, Z. phys. Chem. B. 21, 235, 1933.
9. B. Bruns u. E. Koslowa (готовится к печати).