

ПЕРЕЗАРЯДКА АКТИВНОГО УГЛЯ В АТМОСФЕРЕ КИСЛОРОДА

Н. А. Бах и А. В. Зимин

Определение катафоретической скорости активного угля в щелочных растворах в атмосфере кислорода, произведенное Пилояном, Криворучко и Бах ¹⁾, показало, что уголь, имеющий положительный заряд в чистой воде, перезаряжается в слабых щелочных растворах. Положение нулевой точки менялось, однако, при различных порциях одного и того же угля, так что не удалось установить даже для одного образца угля определенной концентрации OH' -ионов, при которой происходит перезарядка. Было высказано поэтому предположение, что перезарядка связана со случайным образованием кислых окислов на поверхности угля, вынесенного на воздух, а не с обращением знака полного скачка потенциала, происходящим благодаря изменению концентрации OH' -ионов в растворе, т. е. не определяется электрохимическим поведением угля, как кислородного электрода, установленным Фрумкиным и сотрудниками ²⁾.

Как известно, уголь, активированный при температуре 900—1000°, имеет положительный заряд, но если подвергнуть его действию кислорода при 300—400°, то его поверхность становится отрицательной в отношении адсорбционных и катафоретических эффектов, вследствие образования поверхностных окислов. Впервые это было показано и изучено Кройтом и де Кадтом ³⁾, а впоследствии рядом других авторов ⁴⁾.

Вервей и де-Бур ⁵⁾ недавно подробно исследовали образование окислов на поверхности углерода. Они приходят к выводу, что на электрокинетически отрицательном угле имеется полярный поверхностный окисел, аналогичный тем окислам, которые образуются с определенной энергией активации на всех металлах при комнатной температуре, в присутствии молекулярного кислорода. В случае угля можно ожидать, что энергия активации значительно больше, чем в случае металлов и что, следовательно, температура, при которой окисел образуется с достаточной скоростью, существенно выше комнатной. Это находит подтверждение в том факте, что оптимальная температура образования окислов находится при 300—400°.

Однако при подходящих условиях Миллер ⁶⁾, а также Н. Бах ⁷⁾ наблюдали повышение адсорбции щелочи на угле, вследствие его окисления, и при комнатной температуре.

Позже Кинг ⁸⁾ и Кинг и Лоусон ⁹⁾ нашли, что при обработке активного угля кислородом при комнатной температуре образуется небольшое количество щавелевой кислоты, очень мало зависящее от продолжительности обработки и от температуры предварительного

¹⁾ В дальнейшем эта статья будет цитироваться как работа (1).

нагревания угля. В этих опытах уголь либо дополнительно нагревался на воздухе до темнокрасного каления после активации, либо охлаждался на воздухе после высокотемпературной активации. И в том и в другом случаях условия были благоприятными для образования кислых окислов во время нахождения угля на воздухе между $300-500^{\circ}$. В какой мере последующее образование щавелевой кислоты связано с наличием таких кислых окислов на поверхности, остается неясным.

Настоящая работа была поставлена с целью выяснить перезаряжается ли уголь, если подвергать его действию кислорода при комнатной температуре, в виде сухого порошка, суспензии в воде и суспензии в щелочных растворах.

Методика

В работе (1), перед каждым катафоретическим измерением навеска угля в $0,1\text{ г}$ взбалтывалась с 25 см^3 раствора в отдельной склянке и затем уже суспензия переливалась в прибор для катафореза. Уголь соприкасался с воздухом при пересыпании и во время взбалтывания, что создавало благоприятные условия для окисления, несмотря на

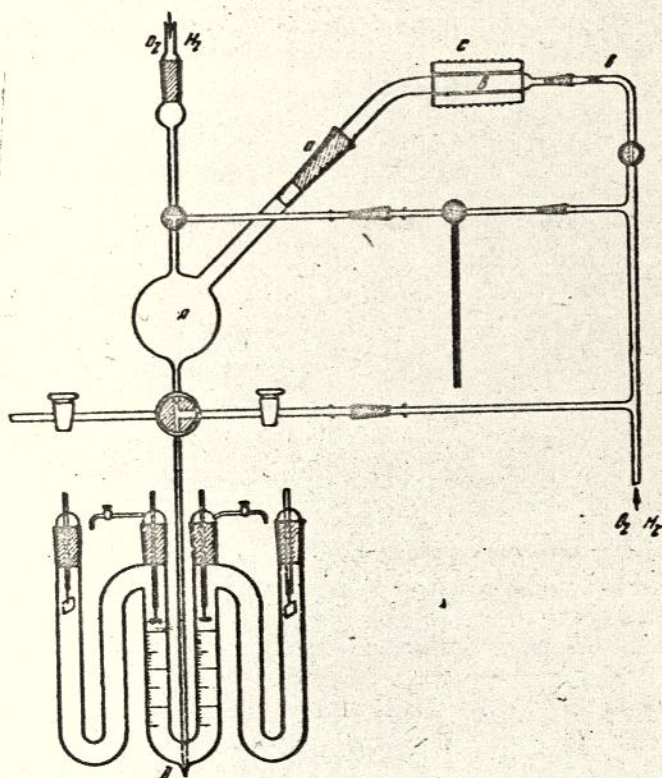


Рис. 1. Прибор для измерения катафоретической скорости

хранение навесок запаивались в ампулах в атмосфере водорода. Для того чтобы поверхность угля была чистой и строго определенной, необходимо прокалывать его в водороде непосредственно перед каждым измерением и исследовать его, не вводя в соприкосновение с воздухом. С этой целью мы использовали катафоретический прибор, описанный в работе (1), но впаляли, как изображено на рис. 1, в верхнюю часть А отводную трубку, соединяющуюся шлифом а с кварцевой трубкой В, на которую надевалась маленькая электрическая печь С. В трубку В насыпалась для каждого опыта навеска угля и прокаливалась в токе водорода при 900° в течение $\frac{1}{2}$ часа. После охлаждения в токе водо-

рода до комнатной температуры трубка *b* отпаивалась, и угольный порошок ссыпался поворотом шлифа *a* в *A*, где находилась жидкость, предварительно насыщенная соответственным газом. Уголь размещивался током газа (кислорода или водорода, в зависимости от условий опыта), после чего суспензия спускалась через капилляр в часть *D* прибора, где и производились катафоретические измерения. В остальном мы следовали методике, описанной в указанной выше работе.

Прибор был помещен в двойной термостат, снабженный нагревателями, мешалками и терморегуляторами во внутренней и внешней частях. Это позволяло выключать нагреватель и мешалку внутреннего термостата на время измерения и этим устранять сотрясения от мешалки, сохраняя в то же время температуру равной 25°. Благодаря этому граница суспензий получалась очень ровной и плоской.

Активация, измельчение и обеззоливание угля описаны в предшествующих работах по угольным суспензиям ^{1, 3}. Для промывания применялось отмучивание и центрифугирование.

Полученный порошок содержал 0,03% золы; его активность характеризовалась адсорбцией кислоты в количестве 31,2 см³ 0,01 N H₂SO₄ на 1 г угля. Часть угля была платинирована до содержания 0,5% Pt. Уголь хранился навесками по 0,1 г, запаянными в ампулы. Суспензии готовились из 0,1 г угля в 25 см³ жидкости.

Катафоретическая скорость угля, прокаленного в водороде перед самым опытом, составляла для неплатинированного угля на воздухе 2,8—2,9 м/сек на V/см, для платинированного в кислороде—максимально 3,8 м/сек на V/см; уголь имел положительный заряд.

Обработка сухого угольного порошка кислородом

Навеска угля прокаливалась в трубке *B* в водороде при 900°, охлаждалась в токе водорода до комнатной температуры и затем обрабатывалась в той же трубке кислородом при комнатной температуре. Влияние обработки на катафоретическую скорость показано в табл. 1.

ТАБЛИЦА 1

Продолжительность обработки в часах	Катафоретическая скорость м/сек на V/см
0	2,5
3	4,4
16	3,3

ТАБЛИЦА 2

Продолжительность обработки в часах	Катафоретическая скорость м/сек на V/см
0	2,5
0,5	2,9
4	3,1
16	3,3
30	3,3

Как видно, обработка кислородом сухого угольного порошка при комнатной температуре не только не делает его поверхность отрицательной, но даже повышает положительную скорость. Это объясняется установлением в этих условиях более высокого кислородного потенциала.

Обработка водной угольной суспензии кислородом

После прокаливании в водороде в трубке *B* уголь спускался в воду, находящуюся в части *A*, где суспензия насыщалась кислородом. Результаты катафоретических измерений приведены в табл. 2.

Как и в случае сухого порошка, обработка кислородом не только не делает уголь отрицательным, но даже повышает кислородный потенциал.

Опыт показал, что длительная обработка кислородом угля, взвешенного в воде, не вызывает существенного повышения ее удель-

ной электропроводности (переход с $0,5 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1}$ до $0,8 \cdot 10^{-6} \Omega$ после 2 час.); таким образом, растворимые продукты окисления не переходят в воду в сколько-нибудь заметном количестве.

Катафорез угольных суспензий в щелочных растворах

Уголь, прокаленный в водороде в трубке В, высыпался в щелочные растворы различной концентрации, находившиеся в части А, где суспензия обрабатывалась кислородом, в среднем около 6 час. Результаты приведены в табл. 3.

ТАБЛИЦА 3

Концентрация NaOH в N	Катафоретическая скорость $\mu/\text{сек}$ на V/см
0	+3,3
0,00005	+2,3
0,0001	+1,7
0,00015	+1,6
0,00022	+1,0
0,0003	+1,1
0,0006	+0,9
0,003	-1,5
0,015	-1,7

ТАБЛИЦА 4

Концентрация NaOH в N	Катафоретическая скорость $\mu/\text{сек}$ на V/см
0	+2,5
0,0001	+2,1
0,0002	+1,7
0,0005	+0 (слабый положительный заряд)
0,002	0
0,005	0
0,01	0
0,016	0

В этом случае, мы наблюдаем резко выраженную перезарядку при концентрации около 0,001 N; это та же область, в которой наблюдалась перезарядка в работе (1). В условиях опыта имелась полная возможность образования поверхностных окислов при обработке суспензии молекулярным кислородом. Для того чтобы выяснить причины перезарядки, необходимо устранить возможность окисления при катафорезе. Мы использовали для этой цели свойство неплатинированного угля сохранять, как было показано Фрумкиным и Брунсом², в атмосфере водорода кислородный потенциал, т. е. положительный заряд, за счет следов кислорода, остающихся адсорбированными на угле даже после прокаливании в водороде при 1000°. В работе (1) показано, что в соответственных условиях угольная суспензия имеет положительный электрический заряд.

Опыт проводился так же, как и в предыдущем случае, с той только разницей, что после высыпания прокаленного в водороде угольного порошка в щелочной раствор, суспензия размешивалась водородом, а не кислородом. Катафоретические измерения дали следующие результаты (табл. 4).

На рис. 2 приведены кривые, соответствующие табл. 3 и 4, и для сравнения—кривая, полученная в работе (1). При низких концентрациях NaOH все точки укладываются на одну кривую, несмотря на то, что катафоретическая скорость положительного неплатинированного угля должна была быть выше в кислороде, чем в водороде, так как в первом случае термодинамический потенциал угля положительнее². Это означает, что и в положительной части кривой заряд угля снижается вследствие образования поверхностных окислов.

Как видно, в условиях, при которых устранена возможность окисления за счет молекулярного кислорода, никакой перезарядки не наблюдается.

Это однозначно решает вопрос о причинах имевшей место при старой технике измерений перезарядки. Она связана с образованием кислых окислов, придающих поверхности угля отрицательный заряд, а не с разрядом гидроксильных ионов на угле. Интересно отметить, что образованию окислов или их переходу в ионогенное состояние способствует присутствие щелочи.

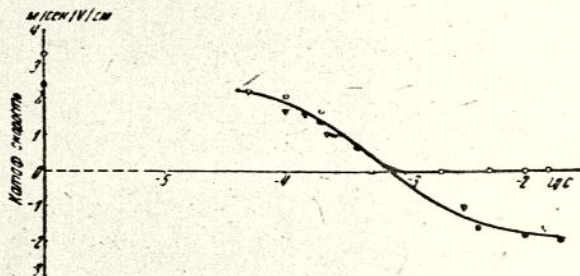


Рис. 2. ● — взбалтывание на воздухе, ∇ — прокал H_2 размеш. O_2 , ○ — прокал H_2 размеш. H_2

Платинированный уголь. Так как обработка в тех же условиях платинированного угля кислородом не дала однозначных результатов, мы здесь не приводим соответствующих данных.

Выводы

1. Перезарядка положительного угля в слабых щелочных растворах на воздухе объясняется образованием поверхностных окислов. Если лишить уголь возможности окисляться, перезарядки не наблюдается.
2. Уголь не перезарядается под действием кислорода ни в виде сухого порошка, ни в виде водной суспензии.

Москва
Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Отдел поверхностных явлений

Поступило в редакцию
19 июня 1937 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. A. Pilojan, N. Kriworutschko u. N. Bach, Kolloid. Z., 64, 287, 1933.
2. B. Bruns u. A. Frumkin, Z. physik. Chem. (A), 141, 141, 1929; A. Frumkin, Koll. Z., 51, 123, 1930.
3. H. R. Kruyt u. G. S. de Kadt, Koll. Z., 47, 44, 1929; Koll. Beih., 32, 249, 1931.
4. M. Dubinin, Z. physik. Chem. (A), 140, 81, 1929; B. Bruns, M. Maximova u. E. Pos, Koll. Z., 63, 286, 1933; J. A. A. Verlinden, Diss. Utrecht, 1935.
5. E. J. W. Verwey a. J. H. de-Boer, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 55, 675, 1936.
6. E. Miller, Journ. Phys. Chem., 36, 2597, 1932.
7. N. Bach, Kolloid. Z., 64, 153, 1933.
8. A. King, Journ. Chem. Soc. London, 1933, 842; 1934, 22.
9. A. King a. C. G. Lawson, Kolloid. Z., 69, 21, 1934.