

Е. С. МАЦКЕВИЧ, Л. В. КУЗЕВАНОВА, академик АН УССР Л. А. КУЛЬСКИЙ

**ВЛИЯНИЕ СМЕЩЕНИЯ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ  
В ПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ  
НА ИХ АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА В РАСТВОРАХ  
ЭЛЕКТРОЛИТОВ**

Согласно электрохимической теории адсорбции (<sup>1, 2</sup>), способность активного угля поглощать анионы или катионы определяется знаком скачка потенциала между углем и раствором, который зависит от природы насыщающего уголь электрохимически активного газа. В обычных условиях таким газом является кислород воздуха, в атмосфере которого поверхность активного угля заряжена положительно и поэтому из растворов электролитов он адсорбирует анионы. При заполнении поверхности угля атомами хемосорбированного кислорода, не принимающими участия в образовании ионной обкладки двойного слоя, которое особенно значительно в случае так называемого окисленного угля, вследствие дипольного характера связи  $C^+—O^-$  происходит уменьшение положительной разности потенциалов, приходящейся на ионный двойной слой, образованный анионами ( $\varphi_A^-$ ), что в пределе обуславливает, согласно (<sup>2</sup>), переход от адсорбции анионов к адсорбции катионов.

Учитывая имеющиеся данные о наличии на окисленном угле поверхностных кислотных групп (<sup>3, 4</sup>), можно было предположить, что они также вносят свой вклад в величину дипольного скачка потенциала  $\varphi_d$  на границе раздела уголь/электролит. В связи с этим естественно было ожидать, что при химическом модифицировании поверхности окисленного угля, приводящем к образованию каких-либо производных кислотных функциональных групп, например, эфирных группировок, будет происходить перераспределение электронной плотности в поверхностных соединениях угля и, значит, изменяться величина  $\varphi_d$ .

Основываясь на представлении о неэквипотенциальности поверхности окисленного угля (<sup>2, 5</sup>), мы считали, что об изменении  $\varphi_d$  можно будет судить не столько по уменьшению адсорбции катионов, которое могло быть отнесено и за счет экранирования протоногенных групп угля, сколько по изменению величины адсорбции анионов. Этот вопрос и явился предметом предпринятого нами исследования.

Адсорбцию изучали на образцах беззольного крупнопористого угля из фенолальдегидной смолы. Обычный кислородный активный уголь (АУ) готовили из угля-сырца, активируя его в токе  $CO_2$  при  $950^\circ C$  до 50% обгара. Нагреванием АУ в токе влажного воздуха при  $450^\circ C$  в течение 12 и 15 час. были получены два образца окисленного угля (ОУ-1 и ОУ-2). Обгар угля при окислении составлял ~30%. Поверхность образцов ОУ, найденная по адсорбции красителя метиленового голубого, была равна  $300 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Из 0,01 N водных растворов образец АУ довольно хорошо адсорбировал кислоту (0,268 мэкв/г) и совершенно не сорбировал щелочи. Окисленные угли, наоборот, имели высокую емкость в отношении  $NaOH$  — 0,554 мэкв/г (ОУ-1) и 0,761 мэкв/г (ОУ-2), а кислоту поглощали крайне незначительно (0,078 и 0,024 мэкв/г, соответственно). Часть ОУ обрабатывали эфирным раствором диазометана, исходя из того, что согласно

(<sup>3,4</sup>), в результате такой обработки поверхностные кислотные группы ОУ подвергаются этерификации. Методика получения метилированных окисленных углей (ОУМ) и анализа в них  $\text{CH}_3\text{O}$ -групп была такой, как и в работе (<sup>3</sup>). Кроме того, образец ОУ-1 метилировали еще и во влажном состоянии после предварительного кипячения в воде в течение 1 часа.

Зависимость адсорбционной емкости углей от рН исследовали путем потенциометрического титрования системы уголь/раствор 0,01 N HCl + + 1 N NaCl (<sup>6</sup>). Титрование вели раствором 0,1 N NaOH + 1 N NaCl, выжидая после прибавления каждой порции щелочи время, необходимое для установления равновесия (в среднем 1,5—2 часа; перед титрованием угли выдерживались в исходном растворе 18 час.). Потенциалы порошкообразных углей в равновесных растворах измеряли по описанной в (<sup>7</sup>) методике с помощью лампового рН-милливольтметра ЛПМ-60м по отношению к насыщенному каломельному электроду.

Адсорбцию электрелитов на эвакуированном при 20° С угле из обезгаженных растворов исследовали аналогично (<sup>8</sup>).

При адсорбции кислоты (мэкв/г) из 0,01 N раствора HCl при навеске угля 1 г на 100 мл раствора получены следующие результаты:

Образец угля	АУ	ОУ-1	ОУ-1М	ОУ-2	ОУ-2М
В атмосфере воздуха	0,268	0,078	0,182	0,028	0,088
В вакууме	0,072	0,076	0,134	0,028	0,047

Поскольку эвакуирование угля при комнатной температуре удаляет с его поверхности адсорбированный только в виде молекул кислород, но

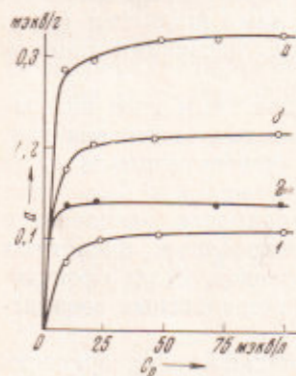


Рис. 1. Изотермы адсорбции соляной кислоты на углях в атмосфере воздуха (светлые точки) и в вакууме (зачерненные точки). 1 — ОУ-1; 2, 3 — ОУ-1М; 4 — ОУ-1М (обработанный диазометаном после кипячения ОУ в воде)

не приводит к сколько-нибудь заметной десорбции хемосорбированного кислорода, то из результатов опытов, которые представлены выше и на рис. 1, вытекает: 1) адсорбция анионов на АУ в атмосфере воздуха примерно на три четверти обусловлена электрохимической реакцией восстановления молекулярного кислорода, протекающей с участием  $\text{H}^+$ -ионов кислоты и электронов угля; 2) адсорбция кислоты на ОУ независимо от условий опыта осуществляется только за счет химически адсорбированного углем кислорода, тогда как перенос электронов от угля к молекулам  $\text{O}_2$ , по всей видимости, энергетически невыгоден из-за наличия скачка потенциала, обусловленного дипольным характером связи  $\text{C}^+ - \text{O}^-$  в неионогенных поверхностных окислах; 3) после обработки диазометаном окисленные угли вновь приобретают способность поглощать кислоту за счет молекулярного кислорода, причем вклад этого механизма в величину адсорбции кислоты на ОУМ возрастает с повышением концентрации ее в растворе.

Следует подчеркнуть, что эвакуирование ОУМ хотя и уменьшает сорбцию кислоты, однако после продувания воздуха через раствор с углем величина ее достигает того же значения, что и без предварительной откачки.

Таким образом, имеются все основания утверждать, что метилирование окисленного угля действительно уменьшает величину дипольного скачка потенциала  $\Phi_d$ , связанного с присутствием на поверхности ОУ различных кислородсодержащих групп.

Значение  $\Delta\Phi_d$  может быть найдено по изменению величины адсорбции анионов ( $a_d^-$ ) в предположении, что при одинаковой концентрации

потенциалопределяющих ионов в растворе для углей ОУ и ОУМ справедливо  $\Phi_{\Lambda^{-}(\text{ОУ})} + \Phi_{\text{д}(\text{ОУ})} = \Phi_{\Lambda^{-}(\text{ОУМ})} + \Phi_{\text{д}(\text{ОУМ})} = \text{const}$  и что емкость двойного слоя ( $c$ ) на угле после метилирования его не изменяется. Тогда имеем

$$\Delta\Phi_{\text{д}} = \Phi_{\text{д}(\text{ОУ})} - \Phi_{\text{д}(\text{ОУМ})} = [a_{\Lambda^{-}(\text{ОУМ})} - a_{\Lambda^{-}(\text{ОУ})}]F / CS,$$

где  $S$  — удельная поверхность угля,  $F$  — число Фарадея.

Для угля ОУ-1М было найдено, к примеру, что адсорбция анионов  $\text{Cl}^{-}$  при  $\Phi = 0,30$  в (по н.к.э.) составляла 0,185 мэкв/г, а при  $\Phi = 0,15$  в — 0,097 мэкв/г (при изменении потенциала угля путем изменения рН раствора). Вычисленное по этим данным на основании электрохимической теории адсорбции (2) значение емкости двойного слоя равно  $19 \mu\text{F}/\text{см}^2$ . Адсорбция кислоты из 0,01  $N$  раствора на углях ОУ-1 и ОУ-1М была

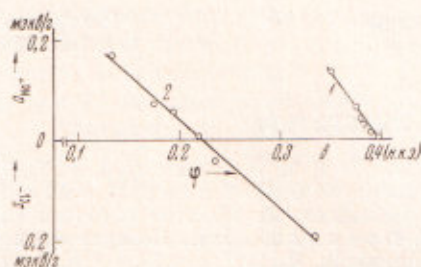


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость величины адсорбции ионов от потенциала угля  $\Phi$  в 1  $N$  растворе  $\text{NaCl}$ : 1 — ОУ-2; 2 — ОУ-2М

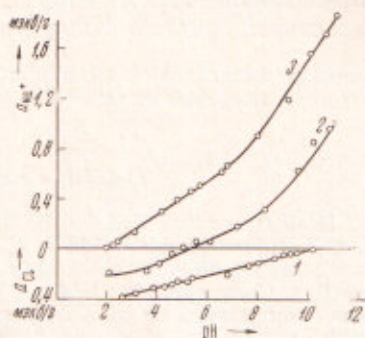


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость адсорбционной емкости углей от рН раствора при избытке индифферентного электролита (1  $N$   $\text{NaCl}$ ): 1 — АУ; 2 — ОУ-2М; 3 — ОУ-2

равна 0,078 и 0,182 мэкв/г, соответственно. Из этих данных находим, что метилирование окисленного угля ОУ-1 приводит к снижению  $\Phi_{\text{д}}$  на 0,18 в.

Интересно, что для метилированного окисленного угля (образец ОУ-1М), который был обработан диазометаном после предварительного кипячения в воде, аналогичные вычисления дают  $\Delta\Phi_{\text{д}} = 0,35$  в. Так как единственным результатом кипячения угля ОУ с водой могло быть лишь увеличение содержания в угле  $\text{COOH}$ -групп за счет дополнительной гидратации поверхностных ангидридов этих групп, то из изложенного следует, что этерификация поверхностных карбоксильных групп играет преобладающую роль в перераспределении электронной плотности в поверхностном слое ОУ.

Об изменении  $\Delta\Phi_{\text{д}}$  при переходе от ОУ к ОУМ можно судить и по смещению точки нулевой адсорбции ионов на этих углях, которое происходит в сторону менее положительных потенциалов (рис. 2). В этой точке, правда, вследствие неэквипотенциальности поверхности ОУ и ОУМ может иметь место  $a_{\text{Cl}^{-}} = a_{\text{Na}^{+}} \geq 0$  (в отличие от точки нулевого заряда, например, на АУ, где  $a_{\text{Cl}^{-}} = a_{\text{Na}^{+}} = 0$ ).

Как видно из рис. 3, участок кривой, выражающей зависимость адсорбционной емкости угля ОУМ от рН, в кислой области имеет почти одинаковый наклон с прямой  $a_{\text{Cl}^{-}} - \text{pH}$  для АУ, а в щелочной —  $a_{\text{Na}^{+}} - \text{pH}$  для ОУ. Разность же между величинами сорбции ионов на ОУ и ОУМ непрерывно увеличивается, начиная с рН 2, вплоть до сильно щелочной области. Это приводит к выводу, что поглощение катионов окисленным углем по ионообменному механизму за счет протоногенных поверхностных групп осуществляется даже в сильно кислой среде, а не только вблизи

нейтральной точки и в щелочной среде. Наши опыты, в согласии с (9), показали, что  $a_{\text{Na}^+}$  на ОУ в щелочной среде превышает содержание кислотных групп, найденное диазометановым методом (для ОУ-2, например, при рН 11,1 в 1 N NaCl  $a_{\text{Na}^+} = 1,85$  мэкв/г, тогда как содержание  $\text{CH}_3\text{O}$ -групп в ОУ-2М оказалось равным 1,66 мэкв/г). Эти данные и анализ взаимного расположения участков кривых  $a_{\text{Na}^+}$  — рН для ОУ и ОУМ в сильно щелочной среде дают основание полагать, что здесь поглощение катионов происходит по электрохимическому механизму, который, по всей вероятности, совершенно аналогичен предложенному в работе (10) для объяснения адсорбции щелочи на обезгаженном угле.

Что касается повышенной способности  $\text{COOH}$ -групп ОУ к диссоциации, то ее вполне можно объяснить высокой поляризацией связи  $\text{O}-\text{H}$  в ней вследствие смещения электронной плотности к электронно-акцепторным атомам кислорода неионогенных поверхностных окислов по системе сопряженных связей кристаллитов угля.

Институт коллоидной химии и химии воды  
Академии наук УССР  
Киев

Поступило  
9 III 1970

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. Н. Фрумкин, Koll. Zs., 51, 423 (1930). <sup>2</sup> Е. М. Кучинский, Р. Х. Бурштейн, А. Н. Фрумкин, ЖФХ, 14, 441 (1940). <sup>3</sup> U. Hofmann, G. Ohlerich, Angew. Chem., 62, 16 (1950). <sup>4</sup> M. L. Studebaker, E. W. D. Huffman et al., Ind. and Eng. Chem., 48, 162 (1956). <sup>5</sup> А. Н. Фрумкин, Сборн. Поверхностные химические соединения и их роль в явлениях адсорбции, М., 1957, стр. 53. <sup>6</sup> Б. Брунс, Р. Бурштейн и др., ЖФХ, 11, 7 (1938). <sup>7</sup> W. Tomassi, W. Lewicki, Przem. Chem., 35, 626 (1956). <sup>8</sup> Е. С. Мацкевич, Н. Г. Васильев, Д. Н. Стражеско, Док. АН УРСР, № 12, 1617 (1964). <sup>9</sup> Т. Н. Стражеско, И. А. Тарковская, Сборн. Получение, структура и свойства сорбентов, Л., 1959, стр. 61. <sup>10</sup> А. Н. Фрумкин, Е. А. Пономаренко, Р. Х. Бурштейн, ДАН, 149, 1123 (1963).