

Академик М. М. ДУБИНИН и Е. Д. ЗАВЕРИНА

СТРУКТУРА И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА АКТИВНЫХ УГЛЕЙ ИЗ ФЕНОЛО-АЛЬДЕГИДНОЙ СМОЛЫ

Значительный принципиальный интерес представляют активные угли, полученные активированием газообразными веществами весьма мелкопористого кокса, не обладающего первичной пористой структурой исходного органического материала. К числу изученных примеров углей подобного типа относятся активные угли из сахара (1-5). В процессе термического разложения сахарозы проходит стадия расплава. Образующиеся весьма мелкие поры в постепенно затвердевающей массе кокса являются путями выделения газообразных продуктов разложения. В результате прогрессирующего активирования сахарного кокса газообразными веществами, например углекислым газом при температурах 850—1000°С, возможно получить образцы активных углей с размерами микропор, заключающимися в весьма широком интервале.

Другим возможным способом получения беззольного угля, способного к активированию, является применение феноло-альдегидных смол в форме бакелита в стадии С в качестве исходного продукта для карбонизации. Способ получения бакелита не отличался существенно от описанного в работе Б. Брунса (6). Карбонизация смолы осуществлялась в закрытом тигле при медленном повышении температуры до 500°, и для окончательного завершения процесса фракция зерен кокса 0,5—1 мм подвергалась прокаливанию в вакууме при 1000° в течение 1/2 часа. Полученный таким образом кокс из бакелитовой смолы и служил исходным продуктом для активирования.

Для исследования применялись три серии активных углей, полученные путем прогрессирующего активирования углекислым газом во вращающейся кварцевой реторте (1) бакелитового кокса при температурах 1000° (угли серии С), 850° (серии D) и 750° (серии E). Активирующий газ всегда находился в избытке. При этих условиях скорость сгорания угля оставалась практически постоянной до относительно высоких обгаров, так как выгорание углерода происходило во всей массе зерен и их размеры существенно не изменялись. Поэтому скорость сгорания навески угля m можно было считать пропорциональной самой навеске, т. е.

$$- dm / dt = km, \quad (1)$$

где k — константа скорости сгорания угля.

В табл. 1 приведены средние значения констант для углей из бакелитовой смолы и сахарозы.

При 1000° оба кокса сгорают в процессе активирования с практически одинаковой скоростью. Однако кажущаяся энергия активации для первого угля ($E=38\ 000$ кал/М) существенно меньше, чем для

Константа сгорания углей в процессе активирования

Уголь	Обозначение серии углей	Температура активирования в °С	k в час ⁻¹
Из бакелитовой смолы	<i>C</i>	1000	0,14
	<i>D</i>	850	0,019
	<i>E</i>	750	0,011
Из сахарозы	<i>A</i>	1000	0,13
	<i>B</i>	850	0,010

второго ($E=49\,000$ кал/М), и уголь из бакелитовой смолы легче активируется в области температур 750–900°.

Для качественной оценки характера микропористости полученных образцов углей была измерена адсорбция из водных растворов ве-

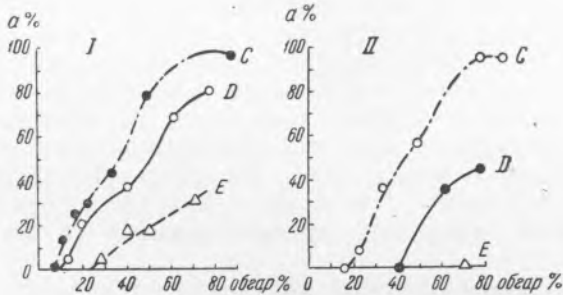


Рис. 1. Зависимость величин адсорбции метиленовой голубой (I) и конго красного (II) от обгара угля в процессе активирования

ществ с различными размерами молекул (^{2, 4}). О постепенном развитии в углях все более и более крупных микропор можно было судить по обратным рядам при адсорбции одноосновных органических кислот для углей с малыми обгарами (¹), переходе обратных рядов в прямые, вначале при отсутствии измеримой адсорбции веществ с более крупными частицами (метиленовая голубая и конго красный) и, наконец, по достижению значительных величин адсорбции красителей. Кривые рис. 1 наглядно иллюстрируют более деликатный характер активирования при пониженных температурах с преимущественным развитием при равных обгарах тем более мелких микропор, чем ниже температура активирования.

Для всех образцов углей исследованы по методу сорбционных весов изотермы адсорбции паров бензола при 20° в широком интервале равновесных давлений (⁴). Время установления адсорбционного равновесия в начальной области изотерм возрастало от 10 до 30 мин. при переходе от образцов углей серии *C* к углям серии *E* при не слишком значительных обгарах. Это явление в более резкой форме наблюдается и для адсорбции растворенных веществ (⁷). Таким образом, по мере уменьшения размеров микропор существенно замедляется установление адсорбционного равновесия в области малых давлений.

Изотермы адсорбции паров бензола для углей серий *C* — *D* соответствуют типичной картине прогрессирующего активирования угля (²).

В области малых относительных давлений величины адсорбции характеризуются оптимумом в зависимости от обгара. При высоких давлениях адсорбция монотонно возрастает с давлением.

На рис. 2 изображены изопикны адсорбции для малых давлений (*I*, $p/p_s = 5 \cdot 10^{-5}$) и высоких давлений (*II*, $p/p_s = 0,13$). Кривые выражают зависимость величин адсорбции от обгаров для углей всех серий. При малых давлениях определяющую роль для адсорбции играют размеры микропор в связи с возрастанием адсорбционных потенциалов в мелких порах. Поэтому для мелкопористых углей кривые расположены выше. В области высоких относительных давлений сорбция приблизительно пропорциональна объему микропор, которые монотонно возрастают с обгаром угля в процессе активирования.

Если не считаться с обгаром угля, то оптимальная температура активирования определяется областью равновесных относительных давлений, в которой оценивается активность угля. Однако, если оптимальную температуру ставить в соответствие с достижением одинаковых обгаров, то она близка к 850° для активирования углекислым газом кокса из бакелитовой смолы.

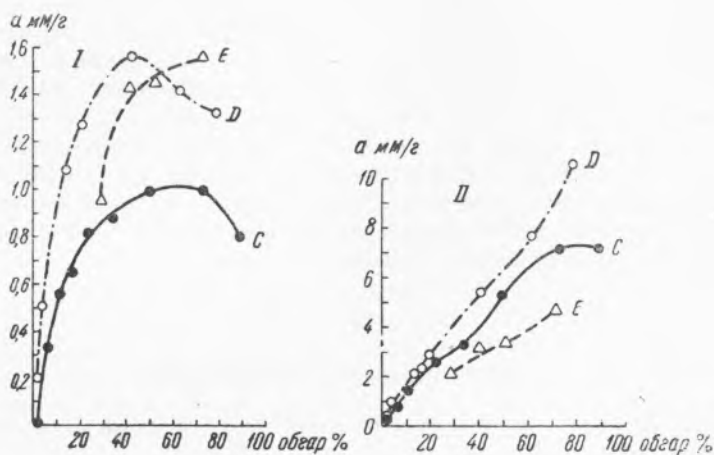


Рис. 2. Зависимость величин адсорбции паров бензола при 20°C от обгара углей, активированных при различных температурах. Для изопикны *I* относительное давление равно $5 \cdot 10^{-5}$, для *II* 0,13

Для активных углей из бакелитовой смолы применимо уравнение изотермы адсорбции М. М. Дубинина и Л. В. Радужкевича ⁽⁴⁾:

$$a = \frac{W_0}{v} \exp \left[-B \frac{T^2}{\beta^2} \left(\lg \frac{p}{p_s} \right)^2 \right],$$

где W_0 — предельный объем адсорбционного пространства и B — константа, определяющая характер распределения объемов адсорбционного пространства по адсорбционным потенциалам. Интервал относительных давлений, в котором уравнение соответствует экспериментальным данным ($5 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-2}$), несколько ограничен по сравнению с углями из сахара ($4 \cdot 10^{-5} - 0,4$). В табл. 2 в качестве примера приведены значения констант и объемов микропор для углей серии *D*.

Для углей серии *C* величины W_0 заключаются в пределах от 0,09 до 0,415 и B от $0,80 - 1,0 \cdot 10^{-6}$ и соответственно для углей серии *E* W_0 в пределах $0,19 - 0,42$ и B $0,53 - 0,70 \cdot 10^{-6}$. Из сравнения кривых, выражающих зависимость предельных объемов адсорбционного пространства от обгара, для углей всех серий можно сделать вывод

Константы уравнения изотермы и объемы микропор для углей серии *D* (бензол, 20° С, $\beta = 1$)

Уголь	W_0 в см ³ /г	$B \cdot 10^3$	$v_{\text{ми}}$ в см ³ /г
<i>D</i> 1	0,026	0,325	0,03
<i>D</i> 2	0,084	0,336	0,10
<i>D</i> 3	0,250	0,620	0,21
<i>D</i> 4	0,297	0,620	0,28
<i>D</i> 5	0,511	0,837	0,54
<i>D</i> 6	0,600	1,00	0,76

о том, что кривые для углей серий *C* и *E* близки. Значительно выше расположена кривая для углей серии *D*.

Таким образом, с точки зрения максимального развития объема адсорбционного пространства при наименьших обгарах, целесообразно активировать бакелитовый уголь при 850°. Предельные объемы адсорбционного пространства не слишком существенно отличаются от объемов микропор, если обгар угля не превышает 40—50%. Этот вывод поясняет физический смысл константы W_0 .

Образцы углей серии *D* с обгарами до 5% характеризуются наименьшими значениями константы уравнения B , т. е. наиболее резко поднимающимися изотермами в области малых относительных давлений. Следовательно, температура активирования в 850° наиболее благоприятна для развития особо мелких микропор.

Поступило
23 VI 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. М. Дубинин, ЖРХО, **62**, 1829 (1930). ² М. М. Dubinin and E. D. Zaverina, Acta physicochim. URSS, **4**, 647 (1936). ³ М. М. Дубинин, Юбил. сб. АН СССР, ч. 1, 562 (1947). ⁴ М. М. Дубинин, Е. Д. Заверина и Л. В. Радужкевич, ЖФХ, **21**, 1351 (1947). ⁵ М. М. Дубинин и Е. Д. Заверина, ЖФХ, **21**, 1373 (1947). ⁶ Б. Брунс, Э. Поз, А. Городецкая и Ф. Перельман, ЖФХ, **3**, 97 (1932). ⁷ М. М. Дубинин, ЖОХ, **1**, 289 (1931).