

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

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

СТРУКТУРНЫЕ ТИПЫ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ

Адсорбционные свойства активных углей по отношению к парам в значительной степени зависят от их структуры. В свете потенциальной теории физической адсорбции структура углей определяется распределением объемов заполненного адсорбционного пространства по их размерам. Так как при температурах ниже критической процесс адсорбции сводится к заполнению объема микропор ожизненным паром, то в простейшем случае структурную характеристику адсорбента возможно представить кривой, выражающей распределение объемов микропор по их радиусам.

Активные угли отличаются от многих других адсорбентов чрезвычайно мелкими порами, часто сравнимыми по порядку величины с размерами адсорбируемых молекул. Наложение адсорбционных потенциалов противоположных стенок пор приводит к возрастанию адсорбционных потенциалов в объеме пор и тем в большей степени, чем мельче поры. Поэтому основная характеристика системы адсорбент — адсорбируемое вещество в потенциальной теории адсорбции — характеристическое уравнение, выражающее распределение объемов заполняемого адсорбционного пространства по адсорбционным потенциалам, — определяется структурой активного угля.

Мы не располагаем методами непосредственного исследования структуры столь мелкопористых адсорбентов, как активные угли. К тому же для микропор произвольной формы, образуемых межкристаллитными пространствами и изъянами в кристаллической решетке элементарных кристалликов, представление о размерах пор и, в частности, об их радиусах не имеет четкого физического смысла, в особенности для турбостратной структуры углерода.

Более четкий физический образ имеют объемы заполняемого адсорбционного пространства и соответствующие им значения адсорбционных потенциалов. В известном приближении обе эти величины легко вычисляются из опытных данных по величинам адсорбции и равновесным давлениям. Из них адсорбционный потенциал является функцией структуры угля. Таким образом, классификация структурных типов активных углей может быть основана на рассмотрении характеристических кривых.

Структура первого типа. Анализ изотерм адсорбции паров бензола активными углями прогрессирующей активации из сахара и бакелитовой смолы (1, 2) позволил установить, что для образцов углей с обгарами, не превышающими 50%, в широком интервале заполнений характеристическое уравнение выражается:

$$W = W_0 \exp[-k\varepsilon^2].$$

(1)

Соответствующее ему уравнение изотермы адсорбции имеет вид:

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

где a — величина адсорбции при относительном давлении p/p_s и температуре T , W — заполненный объем, W_0 — предельный объем адсорбционного пространства и β — коэффициент аффинности. Через v обозначен молярный объем ожиженного пара при температуре опыта, k и B — константы уравнений.

Для умеренно проактивированных углей уравнение изотермы адсорбции (2) удовлетворяет опытным данным в широком интервале относительных давлений p/p_s от $1 \cdot 10^{-5}$ до $0,4-0,5$, или величин заполнений адсорбционного пространства от $0,15$ до $0,95$. Примеры применения уравнения (2) и значения констант приведены в наших предыдущих сообщениях (¹, ²).

При достаточном больших обгарах в процессе прогрессирующего активирования угля значительно возрастают размеры микропор. Эффект повышения адсорбционных потенциалов в микропорах резко ослабевает. Изотерма адсорбции, изменяясь по форме, стремится приобрести общий характер кривой, свойственный для непористых препаратов углерода или крупнопористых углей, практически не содержащих микропор.

Это вырождение формы изотермы и соответственно характеристической кривой становится заметным для активных углей с обгарами, обычно превышающими 50% , и сказывается вначале на существенном перемещении верхней границы применимости уравнения (2) в область значительно меньших относительных давлений. При обгаре свыше 75% для сахарных углей серии А уравнение изотермы адсорбции (2) становится вообще неприменимым. Аналогичная картина наблюдается для предельно активированных смоляных углей.

Структура второго типа. Детальный анализ характеристических кривых для предельно активированных углей показал, что в этом случае интегральное распределение объемов адсорбционного пространства по адсорбционным потенциалам выражается уравнением:

$$W = W_0' \exp [-m\varepsilon], \quad (3)$$

которому соответствует уравнение изотермы адсорбции:

$$a = \frac{W_0'}{v} \exp \left[-A \frac{T}{p} \lg p_s/p \right], \quad (4)$$

где W_0' — предельный объем адсорбционного пространства, m и A — константы уравнений.

На рис. 1 приведены опытные изотермы адсорбции по уравнению (4) в линейной форме для активных сахарных и смоляных углей с высокими обгарами; в табл. 1 содержатся значения констант уравнений (3) и (4) для активных углей, практически непористых саж со сферическими частицами и для угля из окиси углерода.

Таким образом, для активных углей с высокими обгарами применимы уравнения характеристической кривой и изотермы адсорбции, соответствующие непористым высокодиспергированным препаратам углерода.

Структура смешанного типа. Для активных углей прогрессирующей активации с обгарами, заключающимися в пределах $50-75\%$, уравнения изотерм (2) и (4) неприменимы ко всему интервалу относительных давлений. Естественно предположить, что этой промежуточной стадии активирования углей должно отвечать сосущество-

Таблица 1

Константы уравнений изотермы адсорбции (4) и характеристической кривой для активных углей и саж. Бензол, 20° С

Исходный материал	Температура активирования в °С	Обгар, %	W_0' , см ³ /г	$A \cdot 10^3$	$m \cdot 10^4$	Интервал применимости p/p_s
Сахарный кокс	1000	79,7	2,09	2,54	5,56	$1 \cdot 10^{-5} > 0,1$
		95,5	2,09	2,54	5,56	$1 \cdot 10^{-5} > 0,1$
Кокс из бакелитовой смолы . .	1000	88,0	1,15	2,17	4,77	$1 \cdot 10^{-5} - 0,15$
	850	77,7	1,78	2,15	4,73	$1 \cdot 10^{-5} - 0,1$
Кокс Н из древесной смолы . .	850	83,5	0,76	1,54	3,38	$1 \cdot 10^{-5} - 0,1$
Кокс I из древесной смолы . .	850	82,0	0,30	2,39	5,23	$1 \cdot 10^{-2} - 0,4$
Сажа «Космос», $s=20$ м ² /г . . .			0,025	4,20	9,21	$1 \cdot 10^{-2} - 0,5$
Сажа «Сферон 6», $s=77$ м ² /г . .			0,089	4,25	9,32	$1 \cdot 10^{-2} - 0,5$
Уголь «СО», $s=164$ м ² /г			0,149	2,59	5,68	$1 \cdot 10^{-4} - 0,4$

вание двух структурных типов с различными долями в суммарном предельном объеме адсорбционного пространства W_Σ . Это соответствует содержанию в угле как относительно мелких микропор, так и более

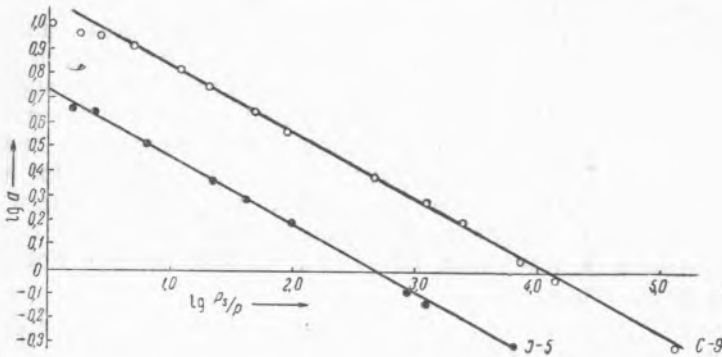


Рис. 1. Изотермы адсорбции паров бензола при 20° С в линейной форме по уравнению (4)

крупных, образовавшихся в результате выгорания стенок между мелкими порами. Если α — доля W_Σ , приходящаяся на объем адсорбционного пространства W_0 для структуры первого типа, и, соответственно, $1-\alpha$ — на объем W_0' для структуры второго типа, то изотерма адсорбции выразится уравнением:

$$a = \frac{\alpha W_\Sigma}{v} \exp \left[-B \frac{T^2}{\beta^2} (\lg p_s / p)^2 \right] + \frac{(1-\alpha) W_2}{v} \exp \left[-A \frac{T}{\beta} \lg p_s / p \right]. \quad (5)$$

В табл. 2 приведены результаты применения этого уравнения для активного угля со структурой смешанного типа и паров бензола ($\beta = 1$), через a_1 обозначен первый член и через a_2 — второй член уравнения (5). Уравнение изотермы адсорбции (5) достаточно удовлетворительно соответствует экспериментальным данным во всем интервале относительных давлений.

Таблица 2

Вычисление величин адсорбции паров бензола при 20°С для угля АР по уравнению (5). $W_{\Sigma}=0,606$, $\alpha=0,577$, $B=0,948 \cdot 10^{-6}$, $A=2,77 \cdot 10^{-2}$

a/p_s	Величины адсорбции в мм/г			
	a_1	a_2	$a = a_1 + a_2$	$a_{\text{опыт}}$
$7,63 \cdot 10^{-6}$	0,457	0,046	0,50	0,49
$1,68 \cdot 10^{-5}$	0,618	0,061	0,68	0,68
$9,75 \cdot 10^{-5}$	1,06	0,112	1,17	1,10
$1,77 \cdot 10^{-4}$	1,25	0,14	1,39	1,29
$2,51 \cdot 10^{-4}$	1,37	0,16	1,53	1,43
$3,57 \cdot 10^{-4}$	1,46	0,17	1,63	1,61
$6,65 \cdot 10^{-4}$	1,73	0,22	1,95	1,91
$4,70 \cdot 10^{-3}$	2,58	0,44	3,02	2,92
$1,25 \cdot 10^{-2}$	2,93	0,62	3,55	3,61
$3,21 \cdot 10^{-2}$	3,28	0,86	4,14	4,23
$4,60 \cdot 10^{-2}$	3,40	0,97	4,37	4,62
0,115	3,67	1,35	5,02	5,15
0,290	3,85	1,87	5,72	5,69
0,67	3,86	2,51	6,37	6,06
0,983	3,94	2,87	6,81	6,82

Таким образом, в настоящем исследовании установлены два предельных структурных типа активных углей. Первому типу отвечают умеренно проактивированные угли до обгаров, обычно не превышающих 50%. Эти угли обладают относительно мелкими микропорами, в которых адсорбционные потенциалы повышены. Второй тип структуры соответствует предельно проактивированным углям до обгаров, обычно превышающих 75%. Микропоры этих углей более крупные и эффект повышения адсорбционных потенциалов в них становится практически незаметным. Поэтому второй структурный тип свойственен не только весьма крупнопористым активным углям, но и непористым высокодиспергированным препаратам углерода. В активных углях с обгарами, заключающимися в пределах 50—75%, одновременно представлены структуры двух типов.

Поступило
25 I 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. М. Дубинини и Е. Д. Заверина, ЖФХ, 21, 1351 (1947). ² М. М. Дубинини и Е. Д. Заверина, ДАН, 61, 1053 (1948).