

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Академик М. М. ДУБИНИН, К. В. ЧМУТОВ и Н. Г. АЛЕКСЕЕВ

**СТРУКТУРА АКТИВНЫХ УГЛЕЙ И ВРЕМЯ ДОСТИЖЕНИЯ  
АДСОРБЦИОННОГО РАВНОВЕСИЯ**

Активирование кокса из сахарозы углекислым газом в интервале температур 850—1000° до различных обгаров позволяет получить образцы активных углей с размерами микропор, изменяющимися в весьма широких пределах (<sup>1</sup>, <sup>2</sup>). Для слегка проактивированных углей (обгары 3—10%) наблюдается обращение адсорбционного ряда при адсорбции из водных растворов нормальных одноосновных жирных кислот (<sup>2</sup>). Обгарам в пределах 10—20% соответствуют образцы углей со смешанным адсорбционным рядом. И, наконец, активирование до обгаров, превышающих 30—35%, позволяет получить активные угли с прямым адсорбционным рядом, когда величины адсорбции из растворов закономерно возрастают с увеличением числа атомов углерода в молекулах жирных кислот (<sup>2</sup>). Во всех этих опытах время перемешивания углей с растворами обычно не превышало 1 часа.

Объяснение эффекта обращения адсорбционных рядов для мелкопористых углей связано с представлением о недоступности все большей части микропор угля для молекул растворенных веществ по мере увеличения их размеров (<sup>1</sup>). Для крупнопористых активных углей практически все микропоры доступны для молекул адсорбируемых веществ, и поэтому последовательность адсорбции растворенных веществ отвечает наблюдаемой для практически непористых препаратов углерода. В одной из предыдущих наших работ мы показали, что для мелкопористых активных углей состояние адсорбционного равновесия не устанавливается на протяжении месяца (<sup>3</sup>). Поэтому оставался открытым вопрос о том, соответствует ли явление обращения адсорбционного ряда состоянию равновесия при адсорбции или оно в существенной степени обязано резкой зависимости кинетики адсорбции от размеров молекул для активных углей с весьма мелкими порами. В развитие нашей работы были поставлены дополнительные опыты.

В качестве адсорбентов применялись четыре образца активных углей, полученных путем прогрессирующего активирования углекислым газом кокса из сахарозы. Аппаратура не отличалась от описанной ранее (<sup>1</sup>). Уголь 4 — наиболее мелкопористый и обгар при его активировании не превышал 3%. Микропоры углей 3 и 2 несколько более крупные, и им соответствуют обгары в 7,5 и 13,8%. Для всех этих образцов наблюдается обращение адсорбционного ряда одноосновных жирных кислот при времени перемешивания растворов с углем в 1 час. Уголь 1 активирован до обгара в 45,2%. По адсорбционным свойствам он мало отличается от технических активных углей и ему соответствует прямой адсорбционный ряд. Индексами а и б обозначены параллельные образцы углей, полученные в аналогичных условиях; они несущественно отличаются по активности.

Для опытов применялись водные 0,01 N растворы пропионовой, валерьяновой и гептиловой кислот. Навески угля в 0,1 г там, где это не оговаривается особо, и 25 см<sup>3</sup> растворов кислот перемешивались при комнатной температуре в запаянных пробирках и после истечения времени опыта пробирки вскрывались и растворы анализировались. При длительных опытах перемешивание производилось периодически. Величины адсорбции выражались в миллимолях на грамм угля.

Таблица 1

Адсорбция одноосновных жирных кислот на активных углях с различным характером пористости

Уголь	Растворенное вещество	Величины адсорбции в мМ/г для времен опытов:			
		1 час	2 суток	31 сутки	16 лет
1 <sup>б</sup>	Пропионовая кислота . . . . .	1,30		1,38	
	Валерьяновая » . . . . .	2,14		2,19	
	Гептиловая » . . . . .	2,43		2,46	
2	Пропионовая кислота . . . . .	0,80	1,10	1,17	1,24
	Валерьяновая » . . . . .	0,64	1,18	1,35	1,66
	Гептиловая » . . . . .	0,45	0,81	1,12	1,56
3	Пропионовая кислота . . . . .	0,25	0,60	0,73	1,07
	Валерьяновая » . . . . .	0,11	0,23	—	0,80
	Гептиловая » . . . . .	0,080	0,092	0,26	0,81
				0,37	
	Пропионовая кислота . . . . .	0,098	0,17		0,85
	Валерьяновая » . . . . .	0,033	0,050	0,12	0,41
Гептиловая » . . . . .	0,021	0,040	0,080	0,25	

В табл. 1 приведены результаты опытов адсорбции для различных времен, изменявшихся в пределах от 1 часа до 16 лет.

Для крупнопористого угля 1 адсорбционное равновесие практически устанавливается на протяжении 1 часа. Поэтому ориентация адсорбционного ряда остается неизменной при дальнейшем увеличении времени опыта. В случае мелкопористых углей 2—4 состояние равновесия не достигается в течение месяца, так как 16-летние опыты показывают дальнейшее возрастание адсорбции. Для наиболее мелкопористого угля 4 длительные опыты не изменяют ориентации адсорбционного ряда. Однако для угля 2 обратный ряд переходит в смешанный, и аналогичная тенденция наблюдается для угля 3. Следовательно, влияние малой продолжительности опыта сводится к усилению эффекта обращения адсорбционного ряда.

Чрезвычайно медленное установление адсорбционного равновесия для мелкопористых углей вряд ли можно объяснить соответствующим замедлением диффузии растворенных веществ в микропорах угля. Скорее следует допустить явление заклинивания отверстий или полостей мелких пор адсорбируемыми молекулами. Этот эффект будет выражен тем более резко, чем мельче поры, т. е. чем в большей степени повышены в них адсорбционные потенциалы. В особенности это будет иметь значение для пор с более узкими входными отверстиями.

Подобные заклинившие поры молекулы, повидимому, удерживаются весьма прочно. Вероятности их колебаний с большими амплитудами или отрыва от поверхности, которые могли бы вызвать дальнейшее их проникновение в поры, весьма малы. Естественно, что уменьшение раз-

меров пор или возрастание размеров молекул резко снижают такую возможность.

Ограниченное число весьма длительных опытов не позволяло выяснить с достаточной определенностью, устанавливается ли адсорбционное равновесие через 16 лет. Поэтому мы поставили своеобразные ускоренные опыты, в которых запаянные пробирки с углем и раствором перемешивались вначале от 10 до 29 час. в водяном термостате при 100° и после охлаждения — дополнительно 1 час при комнатной температуре. Повышение температуры существенно увеличивало вероятность появления у заклинившихся в порах молекул относительно больших амплитуд колебаний, способствующих их проникновению в мелкие микропоры угля.

Результаты этих опытов для углей с микропорами различных размеров приведены в табл. 2.

Таблица 2

Влияние времени проведения опыта при температуре 100° на адсорбцию нормальных одноосновных жирных кислот при 20° для активных углей с различным характером пористости (величины адсорбции выражены в мм/г)

Уголь	Навеска угля в г	Растворенное вещество	Время опыта адсорбции при 100° в часах			
			0	10	16	29
1 <sup>a</sup>	0,10	Пропионовая кислота . . . . .	1,40	1,40		
		Валерьяновая » . . . . .	2,11	2,14		
		Гептиловая » . . . . .	2,50	2,50		
1 <sup>b</sup>	0,025	Пропионовая кислота . . . . .	1,53	1,52		
		Валерьяновая » . . . . .	2,89	2,87		
		Гептиловая » . . . . .	3,42	3,41		
3 <sup>a</sup>	0,10	Пропионовая кислота . . . . .	0,40		0,62	
		Валерьяновая » . . . . .	0,12		0,39	
		Гептиловая » . . . . .	0,081		0,60	
4 <sup>a</sup>	0,10	Пропионовая кислота . . . . .	0,17	0,40	0,41	0,40
		Валерьяновая » . . . . .	0,090	0,19	0,23	0,23
		Гептиловая » . . . . .	0,049	0,40	0,48	0,48

Опыты с относительно крупнопористыми образцами угля 1, для которых состояние адсорбционного равновесия при комнатной температуре практически устанавливается на протяжении 1 часа, не приводят к изменению адсорбции в результате предварительного 10-часового перемешивания при 100° (для сравнения в табл. 2 приведены 1-часовые опыты при комнатной температуре). Таким образом, предварительное нагревание растворов кислот с крупнопористым углем не приводит к дополнительным процессам сорбции, обязанным, например, набуханию или внедрению молекул в решетку кристаллитов угля.

В случае мелкопористых углей 3 и 4 наблюдается существенное возрастание адсорбции в результате проведения первого этапа опытов при 100°. Однако из сравнения табл. 1 и 2 следует, что достигаемые таким путем величины адсорбции, как правило, не превышают измеренные в опытах 16-летней длительности. Исключение для системы уголь 4 — гептиловая кислота, вероятно, вызвано некоторым различием в активности образцов углей 4<sup>a</sup> и 4<sup>b</sup>. Возможно предположить, что величины адсорбции для мелкопористых углей в наиболее длительных опытах табл. 1 приближаются к равновесным.

Таким образом, для активных углей с весьма мелкими микропорами состояние адсорбционного равновесия устанавливается чрезвычайно медленно. Детальное изучение механизма этого процесса представляет несомненный интерес.

Поступило  
21 IV 1949

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> М. М. Дубинин, ЖРХО, 62, 1829 (1930). <sup>2</sup> М. М. Дубинин и Е. Д. Заверина, Acta physicochim. URSS, 4, 647 (1936). <sup>3</sup> М. М. Дубинин, ЖОХ, 1, 289 (1931).