

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Академик М. М. ДУБНИН и Е. Д. ЗАВЕРИНА

**СТРУКТУРА И АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА
ХЛОРЦИНКОВЫХ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ**

Систематические исследования адсорбционных свойств активных углей, полученных путем прогрессирующего активирования газообразными веществами коксов из сахара и фенолформальдегидной смолы, позволили установить два предельных структурных типа активных углей (¹).

К первому структурному типу относятся активные угли с относительно мелкими микропорами (обгар менее 50%), для которых резко выражен эффект повышения адсорбционных потенциалов. Второй структурный тип соответствует предельно проактивированным углям (обгар более 75%). Такие угли обладают уже достаточно крупными микропорами 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, например сажам со сферическими частицами. Каждому структурному типу отвечают различные характеристические уравнения и уравнения изотерм адсорбции паров (¹).

Наряду со способом активирования газообразными веществами широкое распространение приобрел метод получения активных углей путем термического разложения органических материалов в присутствии неорганических активирующих веществ, например хлористого цинка. Структурные особенности углей этого типа еще не изучены. В настоящем исследовании сделана попытка изучения адсорбционных свойств и структуры хлорцинковых активных углей прогрессирующего активирования, характер пористости которых изменялся в широких пределах.

В качестве исходного органического вещества применялась сахароза и для сравнения древесина в одной из серий опытов. Соотношение между весом хлористого цинка и сахарозой (древесной), или так называемый коэффициент пропитки, изменялся в широких пределах от 0,04 до 5,0. При получении каждого образца угля водный раствор смеси сахарозы и хлористого цинка выпаривался, высушенный остаток карбонизовался и полученный продукт прокаливался в кварцевой трубке при эвакуировании масляным насосом. В заключение следовало тщательное промывание угля 4 N соляной кислотой и водой до отрицательной реакции на Cl⁻.

Для углей серии J прокаливание производилось 1 час при 600° и при 850° — для образцов серии К. Угли серии L были получены аналогичным путем из древесины березы, причем термическая обработка карбонизованного продукта производилась при 650°. Выходы углей из сахара изменялись в пределах от 25 до 36%.

Для всех полученных образцов углей были измерены изотермы адсорбции паров бензола при 20° по вакуумному методу сорбционных весов. Семейства изотерм для углей каждой серии являются аналогичными ранее исследованным для активных углей из сахара, полученных путем активирования углекислым газом (2).

В области малых относительных давлений величины адсорбции характеризуются максимумом для некоторого значения коэффициента пропитки. При высоких относительных давлениях величины сорбции монотонно возрастают по мере увеличения коэффициента пропитки. Таким образом, если для активирования газообразными веществами углей мерой степени активирования угля является обгар, то для случая неорганических активирующих веществ аналогичную роль играет коэффициент пропитки.

Это общее соответствие позволяет предполагать и аналогичное изменение структуры активных углей по мере возрастания коэффициента

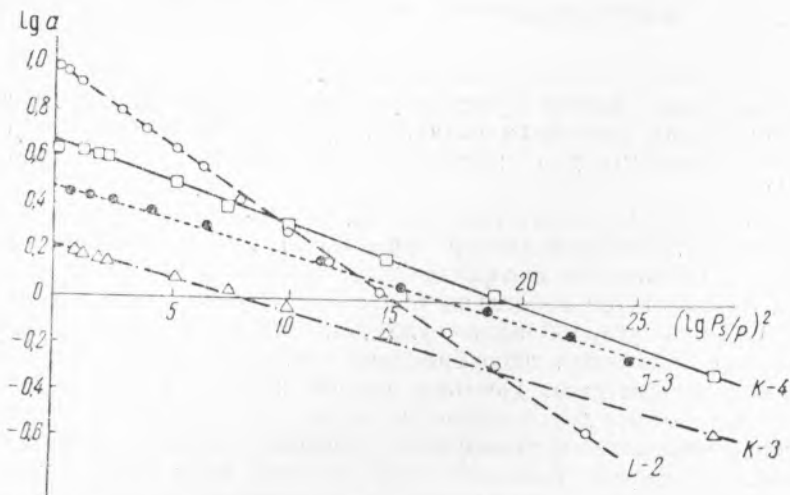


Рис. 1. Изотермы адсорбции в линейной форме для активных углей первого структурного типа

пропитки. Для подтверждения этого вывода к исследованным изотермам были применены уравнения изотерм для углей первого и второго структурных типов. Критерием соответствия опытных данных этим структурным типам.

Критерием соответствия опытных данных этим уравнениям являлось выполнение линейной зависимости в координатах $\lg a - (\lg p_s/p)^2$ для первого структурного типа и в координатах $\lg a - \lg p_s/p$ для второго (1).

Этот анализ опытных данных позволил установить, что образцам углей хлорцинковой активации серий J, K и L при относительно небольших коэффициентах пропитки свойственна структура первого типа. Примеры изотерм в линейной форме изображены на рис. 1. Уравнение применимо в широком интервале относительных давлений.

Коэффициенты пропитки, равные или превышающие единицу для углей из сахара или число два для древесных углей, уже соответствуют предельно активированным углям. Для всех этих образцов применимо в широком интервале относительных давлений уравнение изотермы адсорбции для второго структурного типа. Примеры изотерм в линейной форме по этому уравнению изображены на рис. 2.

В табл. 1 в качестве примера для углей серии J приведены значения констант уравнений изотерм и указаны интервалы относительных

давлений, в которых наблюдается соответствие уравнений опытным данным.

Для хлорцинковых углей первого структурного типа предельные объемы адсорбционного пространства существенно возрастают по ме-

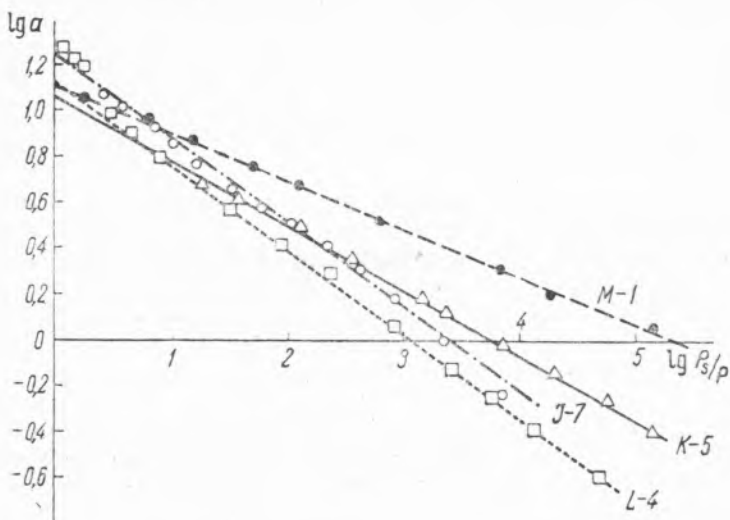


Рис. 2. Изотермы адсорбции в линейной форме для активных углей второго структурного типа

Таблица 1

Активные угли из сахарозы хлорцинковой активации серии J. Бензол 20°

Обозначение угля	Коэффициент пропитки	Уравнение изотермы для первого структурного типа		Уравнение изотермы для второго структурного типа		Интервал применимости p/p_s
		W_0 , см ³ /г	$B \cdot 10^6$	W'_0 , см ³ /г	$A \cdot 10^3$	
J 1	0,04	0,036	0,934	—	—	$1 \cdot 10^{-4}$ — $3 \cdot 10^{-2}$
J 2	0,10	0,170	0,818	—	—	$1 \cdot 10^{-4}$ —0,4
J 3	0,20	0,274	0,802	—	—	$1 \cdot 10^{-5}$ —0,4
J 4	0,40	0,405	0,947	—	—	$1 \cdot 10^{-4}$ —0,4
J 5	1,00	—	—	1,70	3,04	$2 \cdot 10^{-5}$ —0,1
J 7	2,00	—	—	1,54	2,88	$2 \cdot 10^{-4}$ —0,5
J 8	5,00	—	—	1,55	2,91	$2 \cdot 10^{-4}$ —0,4

ре увеличения коэффициента пропитки. Характер изменения константы B вполне аналогичен отмеченному для углей из сахарозы, активированных углекислым газом (3). В обоих случаях при малых обгаре или коэффициенте пропитки значения B несколько повышены. Это, повидимому, соответствует той первоначальной стадии активирования газообразными веществами, когда поверхность пор еще не освободилась полностью от адсорбированных продуктов термического разложения исходного органического материала. При дальнейшем активировании величина B уменьшается и изотерма адсорбции более круто поднимается в начальном участке. Наконец, при достаточном возрастании обгара или коэффициента пропитки размеры микропор существенно увеличиваются, эффект повышения адсорбционных потенциалов в микропорах угля ослабевает и это проявляется в увеличении константы B .

При коэффициентах пропитки 1—2 и больших образцы углей уже обладают структурой второго типа. Предельные объемы адсорбционного пространства W_0 становятся значительными. Но они остаются либо практически постоянными, либо заметно снижаются с увеличением коэффициента пропитки. Таким образом, слишком значительное возрастание размеров микропор уже приводит к уменьшению удельной поверхности угля. Во всех случаях константа A изменяется в узких пределах.

Аналогичные результаты получены для углей поташной и родонокалиевой активации (см., например, уголь М1 поташной активации на рис. 2).

Таким образом, при применении метода получения активных углей путем термического разложения исходных органических материалов совместно с неорганическими активирующими веществами мы получаем в зависимости от величины коэффициента пропитки образцы активных углей с той же структурой, которая свойственна углям, активированным газообразными веществами.

При относительно небольших коэффициентах пропитки активные угли имеют структуру первого типа; значительное увеличение коэффициента пропитки приводит к практически предельно проактивированным углям со структурой второго типа. Очевидно, что промежуточные по степени активирования образцы будут относиться к смешанному структурному типу.

Поступило
2 VII 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. М. Дубинин и Е. Д. Заверина, ДАН, 65, 295 (1949). ² М. М. Дубинин и Е. Д. Заверина, Acta physicochim. URSS, 4, 467 (1936). ³ М. М. Дубинин, Е. Д. Заверина и Л. В. Радужкевич, ЖФХ, 21, 1351 (1947).