

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Н. Н. АВГУЛЬ, О. М. ДЖИГИТ, академик М. М. ДУБИНИН и А. В. КИСЕЛЕВ

**СТРУКТУРА АКТИВНЫХ УГЛЕЙ И ИХ СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА
ПО РАЗЛИЧНЫМ ПАРООБРАЗНЫМ ВЕЩЕСТВАМ**

Активные угли принадлежат к числу адсорбентов, характер пористости которых может изменяться в весьма широких пределах. Наиболее мелкопористые угли применяются для адсорбции газов и трудно оживаемых паров; активные угли, применяемые для обесцвечивания растворов, имеют наиболее крупные микропоры, доступные для больших молекул или коллоидных частиц окрашивающих растворов примесей.

Сорбция парообразных веществ активными углями в значительной мере зависит от их структуры*. Объемы имеющих значение для сорбции микро- и переходных пор угля в основных чертах определяют для органических паров доли адсорбции и капиллярной конденсации в предельной величине сорбции (^{2,3}). Размеры микропор оказывают влияние на адсорбцию этих паров благодаря эффекту повышения адсорбционных потенциалов в мелких порах (⁴).

Сорбция водяных паров активными углями по своему характеру резко отличается от сорбции органических паров. Малая дисперсионная составляющая взаимодействия молекул воды с поверхностью аполярного углерода приводит к относительно малой адсорбируемости водяных паров. Микропоры угля, обычно плотно заполняющиеся молекулами органических паров в первичном адсорбционном процессе, для значительно меньших по размерам молекул воды играют роль, аналогичную переходным порам для органических паров. Другими словами, микропоры угля заполняются в результате капиллярной конденсации водяных паров (⁵). Рассматриваемые в виде объема жидкости предельные сорбированные объемы водяных паров для мелкопористых углей практически совпадают с объемами микропор.

Таким образом, в общем случае сорбция как паров органических веществ, так и паров воды на активных углях складывается из адсорбции и капиллярной конденсации. Предпринимавшиеся ранее отдельными исследователями попытки рассматривать весь сорбционный процесс только как адсорбцию или только как капиллярную конденсацию были заведомо обречены на неудачу и не получили дальнейшего развития.

До начала капиллярной конденсации сорбция органических паров на активных углях представляет собой только адсорбционный процесс; для дальнейшего этапа сорбции характерно сосуществование адсорбции и капиллярной конденсации. Для этой фазы процесса типичным является несовпадение ветвей сорбции и десорбции изотерм (явление

* Влияние структуры активных углей на адсорбцию растворенных веществ изучено ранее (¹).

гистерезиса) и приближение дифференциальной теплоты сорбции к теплоте конденсации (2).

По М. М. Дубинину и Е. Д. Завериной, структура угля определяет уравнение характеристической кривой и изотермы адсорбции (4). С этой точки зрения, для активных углей со структурой первого типа, обладающих мелкими микropорами, для которых существенно выражен эффект повышения адсорбционных потенциалов, уравнение изотермы адсорбции имеет вид:

$$a = \frac{w_0}{v_m} \exp \left[-B \frac{T^2}{\beta^2} (\lg p_s / p)^2 \right] \quad (1)$$

Для активных углей со структурой второго типа, поры которых столь крупны, что эффект повышения адсорбционных потенциалов становится практически незаметным, уравнение изотермы выражается иначе:

$$a = \frac{w'_0}{v_m} \exp \left[-A \frac{T}{\beta} \lg p_s / p \right] \quad (2)$$

Константами уравнения являются предельные объемы адсорбционного пространства w_0 или w'_0 , а также постоянные B и A , характеризую-

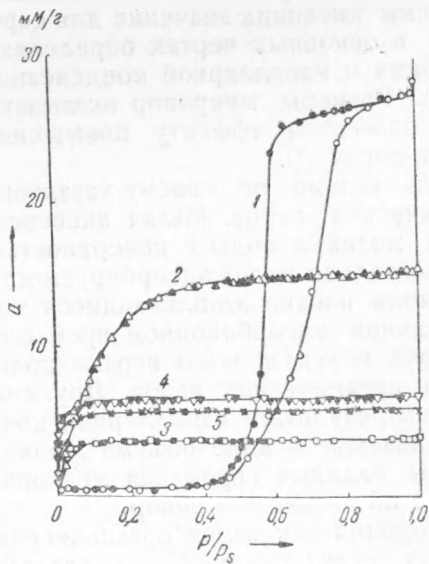


Рис. 1. Изотермы сорбции паров для угля № 1. Сплошные черные значки — десорбционные точки. 1 — изотермы паров воды, 2 — метилового спирта, 3 — гептана, 4 — бензола, 5 — бутилового спирта

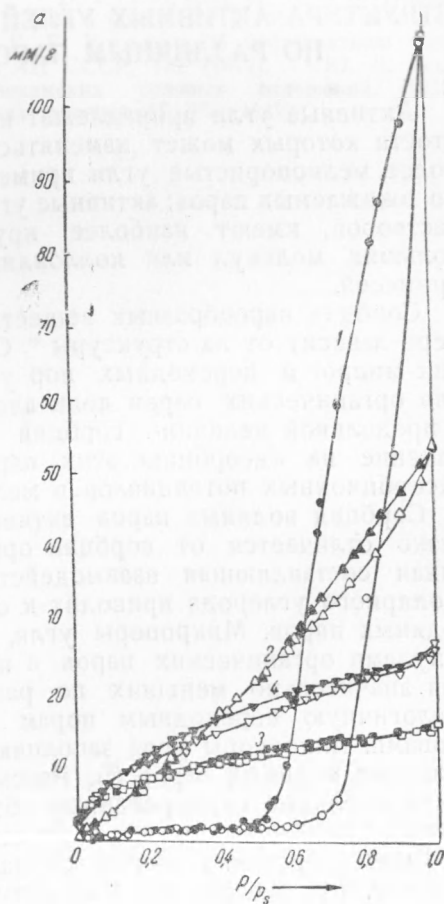


Рис. 2. Изотермы сорбции паров для угля № 2. Обозначения те же, что на рис. 1

щие кривизну изотерм. Из графиков изотерм в линейной форме легко определяются предельные объемы адсорбционного пространства и отношения B/β^2 и A/β . Для стандартного пара — бензола — коэффициент аффинности характеристических кривых $\beta = 1$.

Представляло существенный интерес сравнение изотерм сорбции паров на таких углях, для которых относительная роль первичного

адсорбционного процесса и процесса капиллярной конденсации резко различна.

В настоящем исследовании были детально изучены по вакуумному методу сорбционных весов изотермы сорбции и десорбции паров бензола, *n*-гептана, *n*-бутилового и метилового спиртов при 20° и воды при 25° на двух образцах активных углей, резко отличающихся по структуре. Более мелкопористым образцом являлся уголь № 1, полученный путем активирования кокса из сахарозы углекислым газом при 1000° до обгара в 45%. Более крупнопористым был уголь № 2, полученный также из сахарозы, но по хлорцинковому методу при 5-кратном избытке соли. После термической обработки при 650° уголь был тщательно отмыт от соли.

Изотермы сорбции для исследованных углей изображены на рис. 1 и 2.

Для относительно мелкопористого угля № 1 молекулы органических паров плотно заполняют весь объем пор угля, имеющий значение для сорбции, уже в адсорбционной стадии процесса. Уголь не обладает заметным объемом переходных пор, и в пределах ошибок опыта капиллярная конденсация органических паров отсутствует. Напротив, для малых молекул воды основное сорбированное количество паров обязано капиллярной конденсации в микропорах угля. Резкий спад десорбционной ветви изотермы качественно свидетельствует о монодисперсном характере микропор угля № 1. Этот вывод следует также из развития потенциальной теории адсорбции (6).

Для угля № 2 капиллярная конденсация составляет существенную долю в предельной величине сорбции даже для органических паров. В табл. 1 приведены объемы сорбированных паров в виде жидкостей нормальной плотности для точки начала гистерезиса (v_h) и относительного давления, равного единице (v_s).

Т а б л и ц а 1

Пар	Уголь № 1		Уголь № 2	
	v_h	v_s	v_h	v_s
Бензол	—	0,60	0,92	2,34
<i>n</i> -гептан	—	0,59	1,24	2,36
<i>n</i> -бутиловый спирт . .	—	0,55	—	—
Метиловый спирт . .	—	0,63	1,09	2,21
Вода	0,07	0,51	0,03	2,01

В соответствии с правилом Гурвича, предельные сорбционные объемы v_s для органических паров приблизительно постоянны. Отклонения в меньшую сторону для воды являются типичными.

Анализ адсорбционных ветвей изотерм в смысле соответствия уравнениям (1) или (2) позволил отнести уголь № 1 по структуре к первому (мелкопористому) типу (4) и уголь № 2 — ко второму (крупнопористому). В табл. 2 приведены значения констант уравнений и вычисленные значения коэффициентов аффинности при стандартном паре — бензоле ($\beta = 1$).

Для угля № 1 предельные объемы адсорбционного пространства почти точно совпадают с предельными сорбционными объемами v_s (табл. 1), что обязано практическому отсутствию в угле № 1 переходных пор. Вычисленные для исследованных паров по различным уравнениям изотерм адсорбции коэффициенты аффинности несущественно

Таблица 2

Пар	Уголь № 1			Уголь № 2		
	w_0 , см ³ /г	$\frac{B}{\beta^2} \cdot 10^6$	β	w'_0 , см ³ /г	$\frac{A}{\beta} \cdot 10^3$	β
Бензол	0,59	1,00	1,00	1,52	2,83	1,00
<i>n</i> -гептан	0,55	0,43	1,53	1,69	1,93	1,47
<i>n</i> -бутиловый спирт	0,54	1,01	0,99	—	—	—
Метиловый спирт	0,61	0,76	0,36	1,85	8,52	0,33

отличаются друг от друга. Следовательно, уравнения изотерм (1) и (2) удовлетворительно передают зависимость адсорбции от природы парообразных веществ.

Для вычисления кривых распределения дифференциального объема пор по диаметрам обычно служат десорбционные ветви изотерм капиллярной конденсации.

Следует отметить плавное сближение десорбционных ветвей изотерм с адсорбционными ветвями для угля № 2. Качественно это указывает на более неоднородную пористость угля № 2.

Из сравнения кривых распределения для изученных углей можно сделать вывод о монодисперсном характере мелкопористого угля № 1. Уголь № 2 представляет собой неоднородно-пористый адсорбент, содержащий поры разнообразных размеров.

Можно надеяться, что более строгий анализ десорбционных кривых позволит составить более точное представление о структуре пор активных углей.

Институт физической химии
Академии наук СССР и
Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
31 V 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ О. М. Джигит, М. М. Дубинин, А. В. Киселев и К. Д. Щербакова, ДАН, 54, 141 (1946). ² А. В. Киселев, В. П. Древинг и А. Д. Рунов, ДАН, 46, 310 (1945). ³ М. М. Дубинин, Юбил. сборн. АН СССР, ч. 1, 1947, стр. 562. ⁴ М. М. Дубинин и Е. Д. Заверина, ЖФХ, 23, 1129 (1949). ⁵ М. М. Дубинин и Е. Д. Заверина, ЖФХ, 21, 1373 (1947). ⁶ Л. В. Радужкевич, ЖФХ, 23, 1410 (1949).