

В. Т. БЫКОВ

СТРУКТУРНЫЕ ТИПЫ ПРИРОДНЫХ СОРБЕНТОВ

(Представлено академиком М. М. Дубининым 30 V 1951)

Развитие адсорбционных методов исследования структуры адсорбентов позволило подойти к классификации всех разнообразных видов адсорбентов, применяемых в практике. Классификация адсорбентов по их структуре имеет большое значение, так как структура адсорбента и природа поверхности адсорбента определяют форму изотермы, а классификация по структурным типам позволяет судить об областях практического применения адсорбентов. В зависимости от природы и размеров частиц поглощаемого вещества, а также его концентрации в данной среде, наиболее пригодными являются адсорбенты с такой структурой, которая позволяет максимально использовать их сорбционную емкость.

Кёлинг⁽¹⁾ пыталась разделить адсорбенты на четыре группы по величине среднего радиуса пор. В первую группу она выделила особо крупнопористые адсорбенты, в порах которых не происходит капиллярной конденсации; во вторую группу — адсорбенты, дающие капиллярную конденсацию для паров всех жидкостей; в третью группу — адсорбенты, дающие капиллярную конденсацию только с водой, и в четвертую — мелкопористые адсорбенты с радиусом пор до 3—4 Å. Однако вследствие условности понятия о средних радиусах пор эта классификация не может быть достаточно полной.

Для активных углей с различными обгарами и полученными разными методами М. М. Дубининым и Е. Д. Завериной⁽²⁾ показана возможность выделения двух предельных структурных типов углей, обладающих характерными адсорбционными свойствами. Это угли мелкопористые и крупнопористые.

А. В. Киселев⁽³⁾ сделал попытку классификации разнообразных адсорбентов по их структуре и разделил их на четыре структурных типа. Он выделил следующие структурные типы: 1) непористый; 2) крупно- и однороднопористый; 3) тонко- и однороднопористый; 4) смешанный. Могут быть получены адсорбенты всех промежуточных типов.

Природные сорбенты, находящие большое применение в промышленности для очистки нефтепродуктов, растительных масел и жиров и других продуктов, по классификации Киселева относятся к четвертому структурному типу — типу смешанных адсорбентов.

Большое качественное разнообразие природных сорбентов, обусловленное различием состава исходного материнского вещества, из которого они образовались, и условиями его выветривания в природе, требует более детализированной классификации природных сорбентов. Целесообразно внутри четвертого структурного типа выделить ряд

типичных структур природных сорбентов, обладающих различными сорбционными свойствами.

Предпринятые нами исследования ряда образцов природных сорбентов отечественного происхождения методом сорбции паров позволили решить эту задачу и связать структуру природных сорбентов с их отбеливающими свойствами.

Для исследования были взяты образцы природных сорбентов (отбеливающих земель) из различных районов СССР, хорошо известные и широко применяемые нальчкины марки «С» и «В», гумбрин активированный, каолин из Глуховицы (УССР)*, зикеевская опока (БССР), пелловый туф и продукты разложения вулканических туфов из месторождений Дальнего Востока и монтмориллонитовая глина с Южного Сахалина.

Исследование структуры и сорбционных свойств природных сорбентов производилось по парам бензола в вакуумной установке с кварцевыми сорбционными весами, смонтированной по

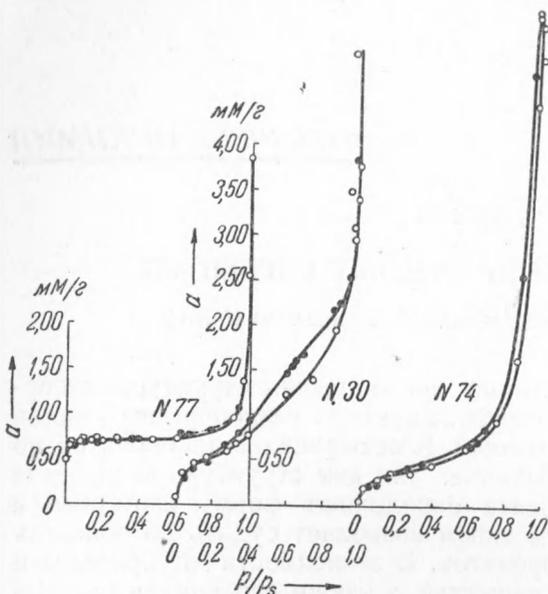


Рис. 1. Типичные изотермы сорбции и десорбции паров бензола природными сорбентами. № 77 — каолин, № 30 — зикеевская опока, № 74 — нальчкин «В»

схеме Чмутова (4). Предварительное вакуирование образцов природных сорбентов производилось при температуре 200° в течение длительного времени трехступенчатым ртутным насосом до «прилипания» ртути в манометре Мак-Леода. Определение изотермы сорбции и десорбции паров бензола производилось при 20°.

В результате измерения более 60 изотерм сорбции и десорбции паров бензола для природных сорбентов различных месторождений СССР была установлена возможность выделения двух предельных типов изотерм, соответствующих двум предельным структурным типам природных сорбентов: тип изотермы каолина и тип изотермы нальчкина «В». На рис. 1 показаны эти типичные изотермы. Изотермы большей части природных сорбентов занимают среднее положение между этими типичными. В первом случае при сорбции паров бензола каолином процесс адсорбции практически только в области, близкой к полному насыщению парами, осложняется капиллярной конденсацией. Во втором случае при сорбции нальчкином «В» на процесс адсорбции

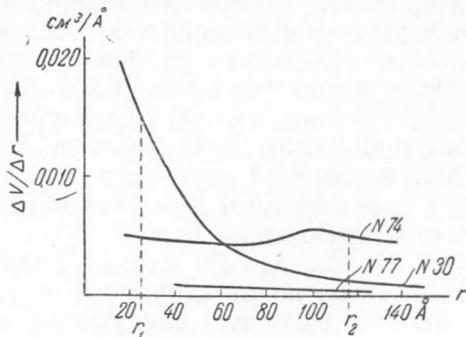


Рис. 2. Кривые распределения объема пор по радиусам. № 77 — каолин, № 30 — зикеевская опока, № 74 — нальчкин «В»

* Образцы нальчкинов, гумбрина и каолина получены от М. И. Куадже, за что автор крайне ему признателен.

в широком интервале относительных давлений накладывается процесс капиллярной конденсации, и оба эти процесса вместе приводят к большому значению предельно-сорбируемого количества пара бензола. По изотермам сорбции каолин можно отнести к мелкопористым сорбентам, а нальчикин «В» — к крупнопористым, однако и тот и другой не являются чистыми монодисперсными системами. Очень характерен тип изотермы зикеевской опоки, являющейся типичным смешанным сорбентом, характеризующимся наличием пор разного размера.

Таблица 1

Структура пористости искусственных и природных сорбентов

Адсорбенты	№ проб	Точка начала гистерезиса	Объем в см ³ /г		Предельный сорб. объем w_s	Уд. поверхность S_v , м ² /г	Примечание
			микропор $\tau_{\text{мн}}$	переходных пор $\tau_{\text{п}}$			
							Степень обгара в %
Активные угли	B2		0,090	0,015	0,105		5,7
" " " " " " " "	B3		0,200	0,007	0,207		11,3
" " " " " " " "	B4		0,280	0,006	0,286		19,4
" " " " " " " "	A5		0,450	0,030	0,480		37,4
" " " " " " " "	B5		0,500	0,019	0,519		41,4
" " " " " " " "	A6		0,720	0,100	0,820		57,9
" " " " " " " "	B6		0,810	0,070	0,880		62,5
" " " " " " " "	A8		1,11	—	—		95,5 ⁽⁵⁾
Силикагели							
мелкопористые	C3	0,12	0,347	0,096	0,433	667	
смешанные	C7	0,20	0,142	0,888	1,030	384	
крупнопористые	C6	0,18	0,098	0,882	0,980	281	(6)
Алюмогели							
мелкопористые	A3	0,16	0,092	0,091	0,183	133	
смешанные	A1	0,17	0,074	0,196	0,270	146	
" " " " " " " "	A5	0,14	0,090	0,240	0,330	194	
Природные сорбенты							
Каолин	77	(0,60)	0,062	0,066	0,276	80	Наши результаты
Опока зикеевская	30	0,17	0,046	0,400	0,446	90	
Нальчикин „В“	74	0,18	0,032	0,471	0,503	55	
Туф пепловый	18	0,15	0,018	0,118	0,136	40	
Глина монтмор.	42	0,18	0,025	0,154	0,179	40	
Туф разлож.	20	0,15	0,014	0,088	0,102	30	
" " " " " " " "	91	0,18	0,040	0,099	0,139	80	
" " " " " " " "	95	0,15	0,031	0,131	0,162	60	
" " " " " " " "	86	0,14	0,041	0,171	0,212	85	
" " " " " " " "	87	0,18	0,027	0,342	0,369	40	
Гумбрин актив.	71	0,17	0,036	0,187	0,223	70	
Нальчикин „С“	73	0,17	0,054	0,154	0,208	90	

Кривые распределения объема пор по радиусам, полученные расчетом по десорбционной ветви изотермы, резко различны для каолина, зикеевской опоки и нальчикина «В»; на рис. 2 они показаны в одинаковом масштабе. Эти кривые позволяют оценить качество природного сорбента, если известны пределы радиусов пор, в которых происходит оптимальное поглощение примесей из данного очищаемого продукта.

Анализ пористости типичных природных сорбентов в свете представлений о предельных структурных типах, развитых М. М. Дубининым, Е. Д. Завериной и Л. В. Радушкевичем ⁽⁵⁾ и М. М. Дубининым

и Е. Д. Завериной⁽²⁾, показывает применимость уравнения первого структурного типа в форме

$$\lg a = C - D \left(\lg \frac{p_s}{p} \right)^2$$

только для каолина, т. е. мелкопористого сорбента, и уравнения второго типа в форме

$$\lg a = M - N \left(\lg \frac{p_s}{p} \right)$$

для крупнопористого нальчикина «В» и смешанного сорбента — зикеевской опоки. Большая часть природных сорбентов может быть отнесена ко второму структурному типу по Дубинину и Завериной, однако размытый характер пористости часто приводит к мало удовлетворительному описанию опыта уравнениями для предельных структурных типов.

Ввиду отсутствия в литературе данных о характере пористости природных сорбентов различных структурных типов представляет интерес сравнение полученных нами данных по природным сорбентам с характером пористости искусственных сорбентов: активных углей, силикагелей и алюмогелей. В табл. 1 приведены объемы микропор, переходных пор и предельно-сорбируемые объемы для мелкопористых, смешанных и крупно-пористых активных углей, силикагелей и алюмогелей по результатам работ М. М. Дубинина, Е. Д. Завериной и Л. В. Радущкевича⁽⁵⁾ и М. М. Дубинина и А. Г. Зуева⁽⁶⁾ и по природным сорбентам из наших исследований. Из этой таблицы видно, что объем микропор в природных сорбентах значительно меньше, чем в искусственных сорбентах. Так, для лучших природных сорбентов объем микропор в полтора-два раза меньше, чем у алюмогелей, в два раза меньше, чем у крупнопористых силикагелей, и значительно меньше, чем у мелкопористых силикагелей. По объему переходных пор природные адсорбенты превосходят алюмогели и мелкопористые силикагели, не говоря уже об активных углях, у которых объем переходных пор значительно меньше.

Учитывая, что в условиях практического применения природных сорбентов для очистки нефтепродуктов и растительных масел имеет место поглощение сорбентом из неполярной среды высокомолекулярных веществ, смол и полимеров неопределенных соединений с большими размерами частиц, роль переходных пор становится весьма важной, и в этих условиях природные сорбенты превосходят активные угли и алюмогели и приближаются по свойствам к силикагелям.

Автор выражает глубокую благодарность акад. М. М. Дубинину и А. В. Киселеву за интерес к этой работе.

Лаборатория сорбционных процессов
Института физической химии
Академии наук СССР

Поступило
30 V 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. В. Coelingh, Kolloid Zs., 87, 251 (1939). ² М. М. Дубинин и Е. Д. Заверина, ЖФХ, 23, 1129 (1949). ³ А. В. Киселев, ЖФХ, 23, 452. (1949). ⁴ М. М. Дубинин и К. В. Чмутов, Физико-химические основы противогазового дела, 1939. ⁵ М. М. Дубинин, Е. Д. Заверина и Л. В. Радущкевич, ЖФХ, 21, 1351 (1947). ⁶ М. М. Дубинин и А. Г. Зуев, ДАН, 69, 209 (1949).