

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. А. АЛЕКСАНДРОВ, академик М. М. ДУБИНИН, Е. Д. ЗАВЕРИНА,
Т. Г. ПЛАЧЕНОВ и С. Г. ЧЕПУРНОЙ

О ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЕ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ

В общем случае наиболее распространенных адсорбентов, какими являются активные угли, мы встречаемся с тремя разновидностями пор. Наиболее крупными из них являются макропоры, в ряде случаев доступные для исследования при помощи оптического микроскопа (1). Для детального изучения распределения объема макропор по эффективным радиусам наиболее пригоден метод вдавливания ртути, основанный на измерении объема несмачивающей стенки пор ртути, заполняющих их при различных гидростатических давлениях. Каждому давлению p отвечает определенный эффективный радиус r наименьших по размерам пор из числа заполненных ртутью:

$$r = - \frac{2\sigma \cos \vartheta}{p}, \quad (1)$$

где σ — поверхностное натяжение ртути и ϑ — краевой угол смачивания, равный по нашим опытам 142° . По результатам таких измерений можно построить дифференциальную кривую распределения объема пор. Обычно она характеризуется максимумом, указывающим на размеры наиболее преобладающих макропор. Соответствующие максимумам кривых распределения эффективные радиусы макропор для различных активных углей заключаются в пределах от $1 \cdot 10^{-5}$ до $1 \cdot 10^{-4}$ см. Радиусы наиболее крупных макропор достигают тысячных долей сантиметра.

Макропоры активного угля не имеют значения для равновесной сорбции и делают только легко доступными для адсорбируемых молекул внутренние части зерен угля. Удельная поверхность макропор не превышает $1-2 \text{ м}^2/\text{г}$, и поэтому адсорбированные количества веществ на их стенках ничтожно малы. Таким образом, макропоры угля играют роль крупных транспортных артерий для молекул адсорбируемых веществ.

Более мелкой разновидностью пор активного угля являются переходные поры, объемно заполняющиеся при сорбции паров органических веществ в результате процесса капиллярной конденсации (1). Характерным для капиллярной конденсации является несовпадение сорбционной и десорбционной ветвей изотермы, образующее гистерезисную петлю. Сорбированное количество пара в виде жидкости от равновесного давления, соответствующего точке начала гистерезиса, до предельной величины сорбции при относительном давлении $p/p_s = 1$, выражает объем переходных пор (1).

По теории капиллярной конденсации, каждому равновесному давлению пара отвечает определенный радиус кривизны мениска, равный,

при условии полного смачивания радиусу свободного пространства между адсорбционными пленками в наиболее мелких из числа заполненных переходных порах. После введения поправки на толщину адсорбционной пленки получаем эффективный радиус наиболее мелких заполненных переходных пор. Такие измерения позволяют при учете адсорбированного количества пара вычислить дифференциальную кривую распределения объема переходных пор по эффективным радиусам.

Переходная пористость активных углей в большинстве случаев доступна для исследования и другими методами, например по вдавлению ртути. Соответствующие максимумам кривых распределения эффективные радиусы переходных пор различных активных углей заключаются в пределах от $7 \cdot 10^{-7}$ до $1,7 \cdot 10^{-6}$ см. Так как объемы переходных пор в различных активных углях изменяются в широких пределах от нескольких сотых до порядка десятых долей $\text{см}^3/\text{г}$, то их удельная поверхность может составлять от нескольких единиц до 100 и более $\text{м}^2/\text{г}$.

Наиболее мелкой разновидностью пор активного угля являются микропоры, недоступные для непосредственного наблюдения даже при помощи электронного микроскопа. Исследование адсорбции растворенных веществ с различными размерами молекул, т. е. применение развитого нами метода „молекулярных шупов“, позволяет сделать вывод о том, что размеры микропор по порядку величин приближаются к размерам молекул (^{1, 2}). Столь тонкие поры или свободные объемы в кристаллической структуре, образованной не вполне упорядоченным пространственным расположением шестичленных элементарных графитовых колец в схеме турбостратной структуры углерода, приводят к весьма значительной удельной поверхности микропор активных углей, имеющей порядок сотен $\text{м}^2/\text{г}$.

При адсорбции паров на поверхности микропор в результате сжатия происходит превращение адсорбированного пара в жидкость. Быстрое увеличение толщины адсорбционного слоя, в связи с существенно повышенными адсорбционными потенциалами в тонких микропорах, ведет к заполнению всего объема микропор ожизненным паром. Характерным для адсорбционного процесса является обратимость адсорбционного равновесия, т. е. совпадение адсорбционных и десорбционных ветвей изотерм. Микропоры активного угля также заполняются чистым растворенным веществом в виде жидкости при предельной адсорбции из водных растворов ограниченно растворимых кислот или спиртов жирного ряда. Хорошее совпадение объемов пор, заполненных ожизненным паром для точки начала гистерезиса и кислотами или спиртами для предельной адсорбции из растворов, служило основой для развитого Киселевым метода определения объемов микропор активных углей (^{3, 1}).

Таким образом, сорбция органических парообразных веществ активными углями складывается из процесса адсорбции, ведущего к заполнению объема микропор при обычно несущественной величине полимолекулярной адсорбции на поверхности переходных пор, и процесса капиллярной конденсации, в результате которого заполняются переходные поры. Единственным исключением являются водяные пары. Размеры молекул воды значительно меньше молекул органических паров, и процесс адсорбции обязан только относительно слабым дисперсионным силам при наличии более сильного взаимодействия дипольных молекул воды друг с другом. Все это приводит к заполнению объема микропор в основном в результате капиллярной конденсации водяных паров. Более крупные переходные поры в сорбционном процессе, как правило, не заполняются объемно (⁴). В результате появляется возможность приближенного вычисления распределения объемов

микропор по радиусам, исходя из десорбционной ветви изотермы для водяных паров. Подобные дифференциальные кривые распределения имеют максимум и позволяют составить приближенное представление о размерах микропор. Соответствующие максимумам кривых распределения эффективные радиусы микропор для различных активных углей заключаются в пределах от $1,1 \cdot 10^{-7}$ до $2,5 \cdot 10^{-7}$ см.

На рис. 1 изображена дифференциальная кривая пористости для образца активного угля, полученного в лабораторных условиях, в котором в достаточной

мере развиты объемы пор всех разновидностей. Первая часть кривой с максимумом при $r = 1,8 \cdot 10^{-7}$ см отвечает микропорам угля с объемом $0,19$ см³/г и удельной поверхностью 240 м²/г. Она вычислена по десорбционной ветви капиллярной конденсации водяных паров. Вторая часть кривой, также имеющая максимум при $r = 1,4 \cdot 10^{-6}$, принадлежит переходным порам с объемом $0,49$ см³/г и удельной поверхностью около 150 м²/г. Кривая с точками вычислена по десорбционной ветви капиллярной конденсации паров

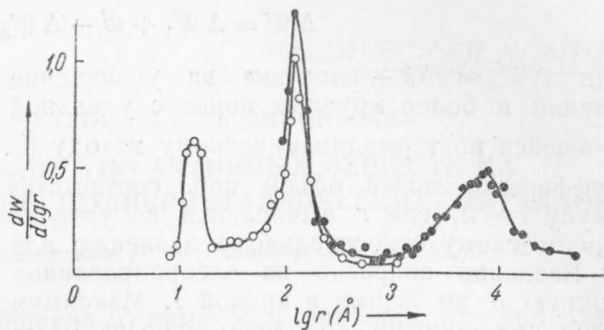


Рис. 1. Дифференциальная кривая распределения объемов всех разновидностей пор активного угля по логарифмам эффективных радиусов

бензола без поправок на адсорбированное количество; крестики отвечают опытам по вдавливанию ртути. Следует отметить хорошее совпадение дифференциальных кривых распределения переходных пор, полученных различными методами. Наконец, третья часть кривой, также с максимумом при $r = 7,9 \cdot 10^{-5}$ см, относится к макропорам угля с объемом $0,43$ см³/г и удельной поверхностью $1,9$ м²/г.

Для более детального сопоставления дифференциальных кривых распределения объема переходных пор, вычисленных из сорбционных измерений и из опытов вдавливания ртути, на рис. 2 изображены эти кривые для шкалы эффективных радиусов взамен их логарифмов. Кривая 1 соответствует опытам вдавливания ртути, кривая 2—капиллярной конденсации паров бензола без поправок на адсорбированное количество, и при вычислении кривой 3 учтены поправки на толщины и объемы адсорбционных слоев. Для вычисления поправок служила измеренная Джигит изотерма адсорбции паров бензола на прокаленной при 950° в вакууме саже со сферическими частицами с удельной поверхностью 100 м²/г, определяющей объем мономолекулярного адсорбционного слоя. Частное из объема адсорбированного пара, рассматриваемого в виде жидкости, на объем монослоя давало для каждого равновесного относительного давления толщину адсорбционной пленки h .

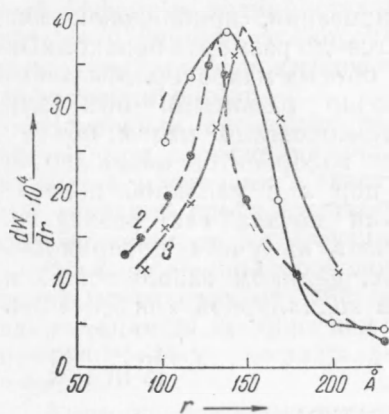


Рис. 2. Дифференциальные кривые распределения объемов переходных пор активного угля по эффективным радиусам

По десорбционной ветви изотермы сорбции паров бензола актив-

ным углем каждому интервалу относительных давлений соответствовало приращение объема ΔW_1 ожиженного пара. Этому приращению приближенно отвечала поверхность адсорбционной пленки $\Delta s = 2\Delta W_1/r$, несущественно отличавшаяся для столь крупных пор от поверхности заполняющихся пор в данном интервале относительных давлений. Произведение $\Delta s \cdot h = w$ давало объем адсорбционной пленки. Истинный объем пор ΔW , заполняющихся в рассматриваемом интервале относительных давлений, выражался:

$$\Delta W = \Delta W_1 + w - \Delta W_a, \quad (2)$$

где $\Delta W_a = s\Delta h$ — поправка на увеличение объема адсорбционной пленки в более крупных порах с удельной поверхностью s , определявшейся по термодинамическому методу (5). Частное $\frac{\Delta W}{\Delta(r+h)}$ давало дифференциальный объем пор, соответствующий эффективному радиусу $r+h$, где r вычислялся по уравнению Томсона по среднему равновесному относительному давлению для данного интервала.

Введение поправки на адсорбированное количество приближает кривую \mathcal{Z} по форме к кривой I . Максимумы кривых I и \mathcal{Z} оказываются смещенными приблизительно на 10 Å, составляющих около 6% от эффективного радиуса $r+h=154$ Å для максимума кривой. Это расхождение не является существенным, и при наложении кривые I и \mathcal{Z} совмещаются достаточно удовлетворительно.

Таким образом, в общем случае активные угли обладают тридисперсной структурой. Для многих образцов углей объем переходных пор крайне мал ($< 0,05$ см³/г), и практически они являются бидисперсными системами, содержащими две разновидности пор — микро- и макропоры. С другой стороны, при активировании, приближающемся к предельному, микропоры угля развиваются до размеров переходных пор одновременно с увеличением размера и объема макропор. Мы вновь получаем бидисперсный уголь с достаточно развитыми объемами только переходных и макропор и при пренебрежимо малом объеме микропор. Как показал Киселев, для таких адсорбентов наблюдается совпадение удельной поверхности скелета пор s с удельной поверхностью адсорбционной пленки s' для точки начала гистерезиса (6). Естественно, что этот критерий исключает из учета поверхность микропор, если они представлены в угле, целиком заполняющихся в чисто адсорбционном процессе до начала капиллярной конденсации.

Поступило
13 III 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. М. Дубинин, Юбил. сборн. АН СССР, ч. 1, 562, 1947. ² М. М. Дубинин, Вестн. АН СССР, № 3, 19 (1949). ³ А. В. Киселев и К. Д. Щербакова, ДАН, 45, 257 (1944). ⁴ М. М. Дубинин и Е. Д. Заверина, ЖФХ, 21, 1373 (1947). ⁵ А. В. Киселев, Усп. хим., 14, 367 (1945). ⁶ А. В. Киселев, ЖФХ, 23, 452 (1949).