

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Академик М. М. ДУБИНИН и Е. Д. ЗАВЕРИНА

**ПУТИ УПРАВЛЕНИЯ СТРУКТУРОЙ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ
ИЗ САХАРА**

Для научных исследований активные угли из сахарозы имеют широкое применение. Этот исходный органический материал дает возможность получения практических беззольных углей с наиболее высоким содержанием углерода. Распространенный метод получения активных углей состоит в активировании газообразными веществами предварительно карбонизированной сахарозы (1). Помимо этого, термическое разложение сахарозы с неорганическими активирующими веществами непосредственно приводит к образованию активного угля с более высоким выходом (2).

Для равновесной сорбции паров имеют значение две разновидности пор угля — микро- и переходные поры (3). Их физический образ в особенности четко выражен для активных углей первого структурного типа, обладающих относительно мелкими микропорами (4). Удельная поверхность микропор выражается сотнями м²/г и переходных пор обычно единицами или десятками м²/г. Поэтому для адсорбции парообразных веществ определяющее значение имеют только микропоры. В переходных порах происходит капиллярная конденсация органических паров при относительных давлениях, превышающих 0,2—0,4.

При практическом применении активных углей основное значение имеет адсорбционный процесс. Поэтому в поле зрения исследователей стояло только развитие адсорбционных свойств углей, в конечном итоге определяющихся объемом и размерами микропор для единицы массы угля. Объем микропор активного угля зависит от степени его активирования. В методе активирования газообразными веществами степень активирования определяется обгаром угля, т. е. количеством активирующего агента, вступившего в химическое взаимодействие с углеродом. При применении неорганических активирующих веществ, например хлористого цинка, все количество активирующего агента сразу вводится в органический материал.

Поэтому в этом случае степень активирования выражается соотношением активирующего вещества и органического материала, называемым в технике коэффициентом пропитки.

Закономерное изменение степени активирования угля может быть осуществлено в процессе его прогрессирующего активирования, т. е. получения образцов угля в идентичных условиях с различными обгарами или при различных коэффициентах пропитки (1, 2). По мере прогрессирующего активирования угля по любому методу объем микропор угля монотонно возрастает. Однако объем переходных пор в обычных методах активирования остается относительно малым и несущественно изменяется со степенью активирования угля (табл. 1).

Очевидно, что на таких образцах активных углей, если исключить пары воды, можно изучать только адсорбционный процесс. Несомненный научный интерес представляет получение активных углей с развитой переходной пористостью, т. е. со структурой, в значительной мере аналогичной силикагелям, для которых капиллярная конденсация составляла бы существенную долю в предельной величине сорбции. На таких углях возможно исследовать капиллярную конденсацию органических паров. Выводы о структуре переходных пор из сорбционных измерений могли бы сравниваться с данными других независимых методов — электронно-микроскопического, метода вдавливания ртути (ртутный порометр) и др.

Таблица 1

Изменение объема пор угля из сахарозы в процессе активирования углекислым газом при 850°

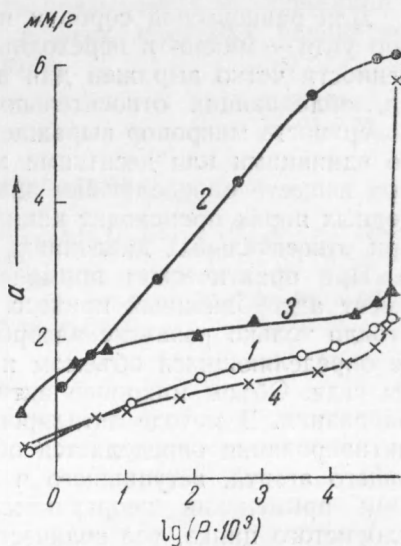
Уголь	Обгар в %	Микропоры $v_{\text{мп}}$, см ³ /г	Переходные поры $v_{\text{п}}$, см ³ /г
В 2	6	0,09	0,01
В 3	11	0,20	0,01
В 4	19	0,28	0,01
В 5	41	0,50	0,02
В 6	62	0,81	0,07

Основная задача исследования и состояла в разработке путей развития переходной пористости в активных углях из сахарозы при применении метода активирования газообразными веществами. Многолетний опыт привел нас к убеждению, что этот метод активирования позволяет развивать ту структуру угля, которая как бы в зародыше содержится в исходном карбонизированном продукте. Так, обычный сахарный кокс уже обладает первичной микропористой структурой с весьма небольшим объемом. Никакого намека на содержание переходных пор в коксе в пределах ошибок измерений мы не имеем. В результате активирования углекислым газом и приводит только к развитию объема микропор (табл. 1). Следовательно, для получения активного угля из сахарозы с существенным объемом переходных пор необходимо иметь их достаточно развитыми в исходном коксе.

Идея метода формирования пористости кокса из сахарозы заключалась в получении тесной смеси сахара и неорганической соли путем выпаривания концентрированного водного раствора сахара и соли, карбонизации сухого остатка в инертной среде и отмывания соли. Дисперсность образующихся кристалликов соли зависит от ее растворимости. Общему повышению дисперсности способствовала вязкая среда. Предполагалось, что объемы в коксе, занимаемые кристалликами соли, будут представлять собой после обмывания кокса пустоты в веществе угля или его поры. В зависимости от дисперсности кристалликов эти поры могут принадлежать к различным разновидностям.

Для опытов применялись соли с различной растворимостью, для которых химическое взаимодействие с сахарозой в процессе карбонизации не выражено особенно существенно. В качестве примера соли, реагирующей с сахарозой, был избран хлористый цинк — типичная активизирующая добавка (2).

Рис. 1. Изотермы сорбции паров бензола при 20° для коксов из сахарозы



Для опытов применялись соли с различной растворимостью, для которых химическое взаимодействие с сахарозой в процессе карбонизации не выражено особенно существенно. В качестве примера соли, реагирующей с сахарозой, был избран хлористый цинк — типичная активизирующая добавка (2).

Отношение объемов соли и сахара составляло $\frac{1}{4}$ и $\frac{1}{2}$; карбонизация сухого остатка проводилась в герметизированном фарфоровом тигле в атмосфере углекислого газа при повышении температуры до 800° на протяжении 1,75 часа и выдерживании 0,5 часа при 800° . После охлаждения в среде углекислого газа кокс тщательно промывался 4 *N* соляной кислотой и водой до отрицательной реакции на хлор-ион.

Для оценки адсорбционных свойств и структуры полученных коксов измерялись изотермы сорбции паров бензола при 20° по вакуумному методу сорбционных весов в интервале равновесных относительных давлений от $1 \cdot 10^{-5}$ до 1. Общий обзор изотерм позволяет рассматривать полученные коксы в качестве активных углей со средним уровнем адсорбционных свойств. Естественно, что хлорцинковые коксы представляли собой типичные высокоактивные угли.

По характеру изотерм все коксы разделяются на две группы. Изотермы адсорбции в полулогарифмической шкале для первой группы коксов представляют собой плавно поднимающиеся кривые, не показывающие резкого возрастания сорбции в области относительных давлений, близких к единице. Примеры таких изотерм изображены на рис. 1, где кривая 1 соответствует сахарному коксу без добавок солей, 2 — хлорцинковому коксу и 3 — коксу, полученному в присутствии хлористого натрия. Во всех случаях количество соли составляло $\frac{1}{2}$ объема соли от объема сахара. Изотермы сорбции для коксов второй группы отличаются резким подъемом кривых в области относительных давлений, приближающихся к единице. К их числу относятся коксы — продукты карбонизации сахарозы в присутствии добавок углекислых солей (кривая 4 рис. 1).

Активные угли были получены путем активирования коксов углекислым газом во вращающейся печи (1) при температуре 1000° до обгаров, близких к 50%. Измерение изотерм сорбции паров бензола показало существенное возрастание в результате активирования сорбционных свойств углей во всем интервале равновесных давлений. Однако общий характер изотерм остался неизменным. Примером изотерм сорбции для активных углей, соответствующих коксам первой группы, может служить изотерма 1 на рис. 2 для угля, полученного без добавок солей. Активирование коксов, отнесенных ко второй группе, приводит к образцам активных углей, изотермы сорбции которых заключаются между кривыми 2 и 3 на рис. 2.

Объемы микропор для активных углей из сахарозы первой группы заключаются в пределах $0,52$ — $0,74$ $\text{см}^3/\text{г}$. Активирование соответствующих им коксов до обгара в 50% привело к возрастанию объема микропор почти точно в 3 раза и переходных пор в 4—6 раз. Однако по причине малого развития переходной пористости в исходных коксах объемы переходных пор в активных углях первой группы только приближаются к $0,1$ $\text{см}^3/\text{г}$.

Для активных углей второй группы объемы микропор заключались в пределах $0,31$ — $0,63$ $\text{см}^3/\text{г}$, а объемы переходных пор в интервале $0,30$ — $0,85$ $\text{см}^3/\text{г}$. В результате активирования коксов объемы микропор возросли приблизительно в 3 раза и переходных пор в среднем только

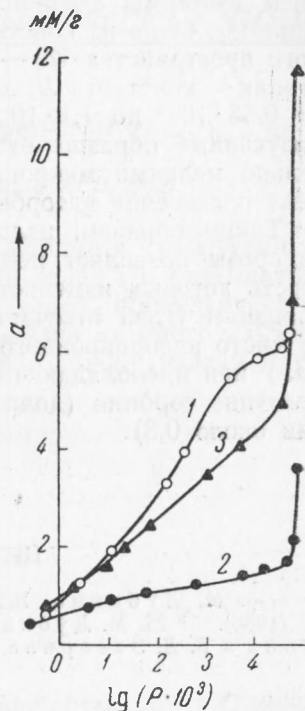


Рис. 2. Изотермы сорбции паров бензола при 20° для активных углей из сахарозы

в 1,2 раза, так как последние приобрели существенное развитие уже в исходных коксах второй группы. Таким образом, в активных углях второй группы объемы переходных пор или почти сравниваются или существенно превышают объемы микропор.

Области изотерм всех полученных образцов активных углей до резкого подъема кривых в случае углей второй группы отвечают адсорбционному процессу. Все они в широком интервале равновесных относительных давлений от $1 \cdot 10^{-5}$ до 0,2—0,5 хорошо выражаются уравнением изотермы адсорбции для активных углей первого структурного типа (4). Одна из констант уравнения — предельный объем адсорбционного пространства W_0 — заключается в пределах от 0,40 до 0,80 см³/г и вторая — константа B , характеризующая кривизну изотерм, в интервале от $0,55 \cdot 10^{-6}$ до $1,1 \cdot 10^{-6}$, вообще типичном для активных углей. Все полученные образцы активных углей из сахарозы обладают относительно мелкими микропорами, для которых существенно выражен эффект повышения адсорбционных потенциалов.

Таким образом, изложенный метод получения активных углей из сахарозы позволяет получить адсорбенты, микро- и переходная пористость которых изменяется в весьма широких пределах. Предельным образцам углей отвечает или заполнение только микропор в результате чисто адсорбционного процесса (объем переходных пор исчезающе мал) или преобладающая роль капиллярной конденсации в предельной величине сорбции (доля адсорбции около 0,2 и капиллярной конденсации около 0,8).

Поступило
1 III 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ М. М. Дубинин, ЖРХО, 62, 1829 (1930). ² Е. Д. Заверина, ЖФХ, 11, 629 (1938). ³ М. М. Дубинин, Юбил. сборн. АН СССР, 1, 562, 1947. ⁴ М. М. Дубинин и Е. Д. Заверина, ЖФХ, 23, 1129 (1949).