

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

З. З. ВЫСОЦКИЙ и И. Е. НЕЙМАРК

**ВЛИЯНИЕ ГИДРОФОБНОГО КОМПОНЕНТА СМЕШАННЫХ
СОРБЕНТОВ НА МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ
ИХ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ**

(Представлено академиком М. М. Дубининым 23 VI 1953)

Наряду с наиболее широко применяемыми индивидуальными сорбентами: активным углем, силикагелем и алюмогелем, не меньшее практическое и теоретическое значение имеют так называемые смешанные сорбенты, представляющие собою тесные смеси двух или более индивидуальных сорбентов. Структурно-сорбционные характеристики таких смешанных сорбентов не являются, как правило, простой суммой свойств исходных компонентов, а всегда обнаруживают большее или меньшее отклонение от аддитивности. В отдельных случаях смешанные сорбенты приобретают совершенно новые свойства.

Вместе с тем о смешанных сорбентах, включающих гидрофобный компонент, известно очень немного. Отдельные работы: по углесиликагелям (1-6), а также по исследованию углеалюмогелей (7, 8), опубликованные 15—20 лет назад, не могли дать ответа на вопрос о закономерностях процессов, протекающих при формировании пористой структуры смешанных сорбентов, так как в то время не было надежных методов исследования самой пористой структуры адсорбентов.

Механизм формирования пористой структуры смешанных сорбентов, имеющих одним своим компонентом гидрофильный гель, а другим — какой-либо гидрофобный материал, должен основываться, с одной стороны, на общих закономерностях формирования структуры гидрофильных гелей (9-12) и, с другой, — на особенностях, вносимых в процесс структурообразования вторым компонентом. Первая сторона вопроса будет обсуждена нами в другом сообщении. Здесь же мы рассматриваем вопрос о влиянии гидрофобного компонента смешанных сорбентов на механизм формирования их пористой структуры.

Как выяснилось, наиболее резкое влияние на структуру изученных смешанных сорбентов оказывает при прочих равных условиях их состав.

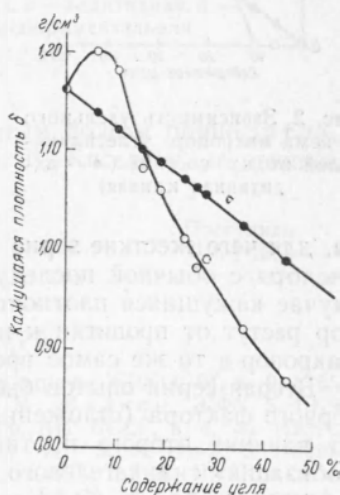


Рис. 1. Зависимость кажущейся плотности углесиликагелей от их состава (● — кривая, рассчитанная из предположения об аддитивности)

Исследование зависимости структуры образцов от их состава позволило, как нам кажется, найти главные особенности процесса формирования пористой структуры смешанных сорбентов, вносимых гидрофобным углеродным компонентом.

На рис. 1 и 2 изображена зависимость кажущейся плотности и удельного объема макропор углесиликагелей от их состава. На рис. 1 отчетливо видно, что при малом содержании угля в сорбенте кажущаяся плотность последнего выше расчетной аддитивной величины. Затем кривая проходит через максимум и при дальнейшем повышении содержания угля кажущаяся плотность становится ниже аддитивной величины. Для удельного объема макропор наблюдается противоположный ход опытной кривой в сравнении с прямой, рассчитанной из предположения об аддитивности свойств. Во всех опытах неизменно наблюдается такая зависимость.

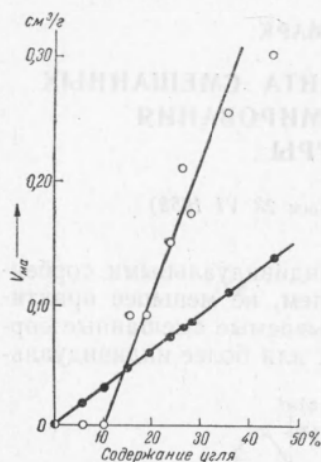


Рис. 2. Зависимость удельного объема макропор углесиликагелей от их состава (● — аддитивная кривая)

Это явление было истолковано нами следующим образом: первоначальное увеличение кажущейся плотности (соответственно, уменьшение объема макропор) обусловлено проникновением мицелл кремнекислоты в поры угольных частиц. Дальнейшее (после максимума) резкое снижение кажущейся плотности (возрастание макропористости) вызвано специфическим действием гидрофобного угля, предохраняющего гидрофильный скелет гидрогеля кремнекислоты от более сильного (чем в отсутствие угля) стяжения при обезвоживании, в результате чего образуется менее плотный (с большим объемом макропор) продукт.

Для проверки высказанного предположения были поставлены 2 серии различных опытов. В первой из них отдельно изучалось влияние отложения мицелл кремнекислоты в порах угля на структуру смешанного сорбента, для чего жесткие зерна активного угля пропитывались золью кремнекислоты с обычной последующей обработкой. Как и ожидалось в этом случае кажущаяся плотность, насыпная плотность и объем сорбционных пор растут от пропитки к пропитке, а суммарный объем пор и объем макропор в то же самое время уменьшаются (см. рис. 3).

Вторая серия опытов была поставлена так, чтобы исключить действие первого фактора (отложения силикагеля в порах угля) и изучить отдельно влияние второго противоположно действующего фактора — «гидрофобизации» силикагелевого скелета, в результате которой последний стягивается слабее и образует более пористый продукт. Для этой цели в гель смешанного сорбента вместо пористого угля внедрялся непористый графит.

Как видно из рис. 4, в этом случае никакого увеличения кажущейся плотности не наблюдается, она резко и непрерывно убывает по мере увеличения содержания графита в смешанном сорбенте. В то же время удельный объем макропор такого смешанного сорбента — графитосиликагеля непрерывно и значительно растет в сравнении с аддитивной величиной.

Результаты обеих серий проверочных опытов достаточно убедительно подтверждают правильность высказанных выше предположений о сущности главных дополнительных факторов, действующих при формировании пористой структуры смешанных сорбентов, одним из компонентов которых является гидрофобный пористый уголь. Если учесть эти особенности, вносимые вторым (гидрофобным и пористым) компонентом, то в осталь-

ном остаются в силе общие закономерности, установленные для формирования пористой структуры гидрофильных гелей.

Все сказанное выше по отношению к смешанным сорбентам—угле-силикагелям, применимо и к углеалюмогелям, как это показано нами дополнительными исследованиями.

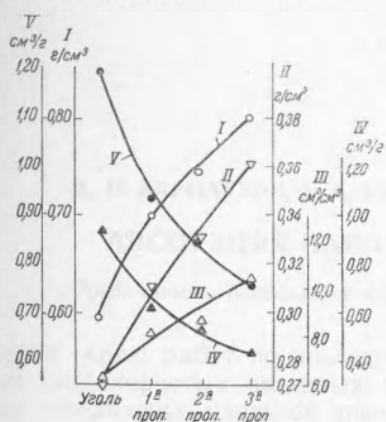


Рис. 3. Зависимость кажущейся плотности (I), насыпной плотности (II), удельного объема сорбирующих пор (III), удельного объема макропор (IV) и суммарного удельного объема пор (V) от числа последовательных пропиток угля золей кремнокислоты

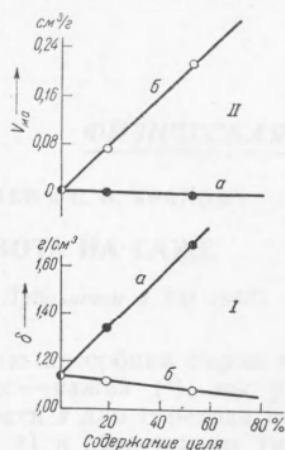


Рис. 4. Зависимость кажущейся плотности (I) и удельного объема макропор (II) графитосиликагелей от их состава, а — аддитивная, б — экспериментальная

В заключение авторы считают своим приятным долгом принести благодарность акад. М. М. Дубинину и проф. А. В. Киселеву за ценные советы и обсуждение работы.

Институт физической химии
им. Л. В. Писаржевского
Академии наук УССР

Поступило
6 VI 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. А. Шилов, М. М. Дубинин, С. А. Торопов, ЖРХО, **61**, в. 9, 1765 (1929).
- ² М. В. Поляков, И. Е. Неймарк, И. М. Малкин, ЖФХ, **5**, 1079 (1939).
- ³ Н. Ф. Ермоленко, М. М. Розова, Тр. АН БССР, в. 4, 45 (1939).
- ⁴ Н. Ф. Ермоленко, Л. И. Рабинович, Колл. ж., **5**, № 1—2, 5 (1939).
- ⁵ Н. А. Fells, J. V. Firth, J. Soc. Chem. Ind., **46**, 29 (1927).
- ⁶ А. П. Палкин, А. Л. Колесников, ЖПХ, **10**, № 10—11, 1879 (1937).
- ⁷ Е. А. Алексеевский, Г. М. Москвин, ЖОХ, **4**, 839 (1936).
- ⁸ J. K. Chowdhury, H. N. Pal, J. Ind. Chem. Soc., **7**, 451 (1930).
- ⁹ И. Е. Неймарк, Ф. И. Хацет, Колл. ж., **9**, 4, 289 (1937).
- ¹⁰ И. Е. Неймарк, Р. Ю. Шейнфайн, Колл. ж., **15**, I, 45 (1953).
- ¹¹ Г. К. Боресков, М. С. Борисова, А. В. Киселев и др., ЖФХ, **22**, 603 (1948).
- ¹² И. Е. Неймарк, З. З. Высоцкий, Докл. АН УССР, № 1, 17 (1953).