ИССЛЕДОВАНИЕ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ КОМПЛЕКСНЫМИ МЕТОДАМИ

М. М. Дубинин (Москва)

Активный уголь является пористым углеродным адсорбентом. Именно развитию пористой структуры обязана значительная удельная поверхность угля, достигающая сотен кв. метров на грамм. Технические активные угли обычно характеризуются плотностью пористого материала δ от 0,55 до 0,90 *г/см*^{3} при истинной плотности органического вещества угля d, близкой к плотности графита, т. е. к 2,25 *г/см*^{3}. Отсюда суммарный объем пор единицы массы угля, равный

$$v_\Sigma = \frac{1}{\delta} - \frac{1}{d}, \qquad (1)$$

заключается в пределах от 1,4 до 0,65 *см*^{3}*/г*.

Имеющая значение для адсорбции поверхность активного угля является суммарной внутренней поверхностью стенок его пор. Различные методы оценки удельной поверхности активных углей обычно приводят к величинам, заключающимся в интервале 400—900 *м*^{2}*/г*. На основании данных об объеме и поверхности пор угля можно придти к выводу о весьма малых размерах его пор. Если воспользоваться средними значениями и в качестве крайнего упрощения считать поры угля по форме цилиндрическими, а по размерам одинаковыми, то их средние радиусы будут не очень значительно отличаться от $3 \cdot 10^{-7}$ *см*. Однако эта средняя величина не передает действительных размеров пор активного угля.

Таким образом, величина удельной поверхности активного угля определяется суммарным объемом и размерами пор или в общем виде функцией распределения объема пор по их размерам. Основная принципиальная задача при изучении пористой структуры активных углей и заключается в нахождении этой функции распределения на основании экспериментальных данных.

Можно представить себе два крайних случая в смысле характера функции распределения объема пор. Первый из них связан с рассмотрением активного угля как полидисперсной системы, в которой более или менее равномерно представлены поры всех возможных размеров. Другой предельный случай отвечает монодисперсной системе с размерами пор, заключающимися в узком интервале величин. Промежуточное положение занимает полимодальное распределение, когда кривая распределения имеет несколько относительно узких максимумов. Такая пористая система угля, оставаясь полидисперсной, содержит группы или разновидности пор с определенными интервалами размеров для каждой разновидности.

Вся совокупность экспериментальных данных и, в особенности, результатов наших исследований приводит к выводу о полимодальном характере распределения для активных углей объема пор по размерам и таким образом к представлению о различных разновидностях или типах пор активных углей[1—3]. Ниже будут изложены физические основы этой концепции.

Рассмотрение шлифов или срезов активных углей при помощи оптического микроскопа позволяет убедиться в существовании сравнительно

крупных пор, относящихся к разновидности макропор угля. В качестве примера на рис. 1 приведена микрофотография макропор активного угля из древесины.

Более детальные сведения о распределении объема макропор по размерам могут быть получены из опытов по вдавливанию ртути, основанных на измерении объема несмачивающей стенки пор угля ртути, заполняющей их при различных гидростатических давлениях. Если p — гидростатическое давление, отвечающее объему V вдавленной в поры угля ртути, то эффективный радиус r наименьших из числа заполненных пор выразится элементарной формулой:

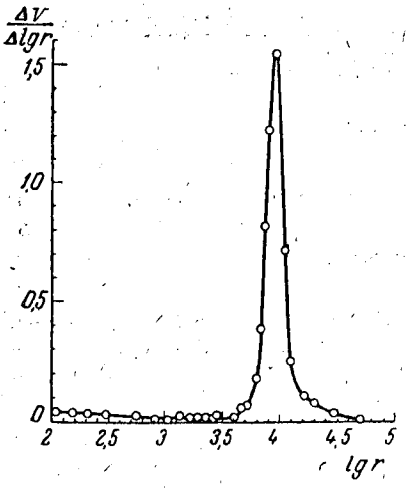


Рис. 2. Дифференциальная кривая распределения объема макропор по размерам для активного угля

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

где σ — поверхностное натяжение ртути и ϑ — краевой угол смачивания, равный в данном случае 142°. По опытным данным легко построить кривую распределения для макропор угля, которая соответствует уравнению:

$$\frac{\Delta V}{\Delta \lg r} = f(\lg r). \qquad (3)$$

В этом выражении $\frac{\Delta V}{\Delta \lg r}$ представляет собой дифференциальный объем пор угля.

На рис. 2 изображена в качестве примера кривая распределения макропор активного угля. Площадь под кривой при $\lg r \geqslant 3{,}6$ ($r \geqslant 4{,}2 \cdot 10^{-5}$ *см*) выражает объем макропор данного образца угля, составляющий 0,32 *см*^{3}/*г*. Для оценки порядка величины удельной поверхности макропор можно считать поры угля цилиндрическими. Тогда удельная поверхность этой разновидности пор для рассматриваемого примера выразится так:

$$S_{\text{ма}} = \frac{2V_{\text{ма}}}{r_m} = \frac{2 \cdot 0{,}32}{1 \cdot 10^{-4}} = 0{,}64 \cdot 10^4\ \text{см}^2/\text{г} = 0{,}64\ \text{м}^2/\text{г}, \qquad (4)$$

где r_m — эффективный радиус пор, отвечающий максимуму кривой распределения. Таким образом, удельная поверхность макропор активного угля весьма мала и измеряется десятыми долями кв. метра для 1 *г* угля.

Результаты наших исследований макропористости различных активных углей по методу вдавливания ртути, а также непосредственные микроскопические измерения позволили установить, что объемы макропор заключаются в пределах 0,2—0,5 *см*^{3}/*г*, наиболее вероятные их размеры для максимумов кривых распределения лежат в интервале $5 \cdot 10^{-5}$—$2 \cdot 10^{-4}$ *см* и удельные поверхности составляют 0,6—1,3 *м*^{2}/*г*.

Более мелкой разновидностью пор активного угля являются переходные поры, доступные для непосредственного наблюдения при помощи электронного микроскопа. Существенные результаты по препарированию объектов, электронно-микроскопической технике и статистической обработке фотографий получены в нашей лаборатории Радушкевичем и

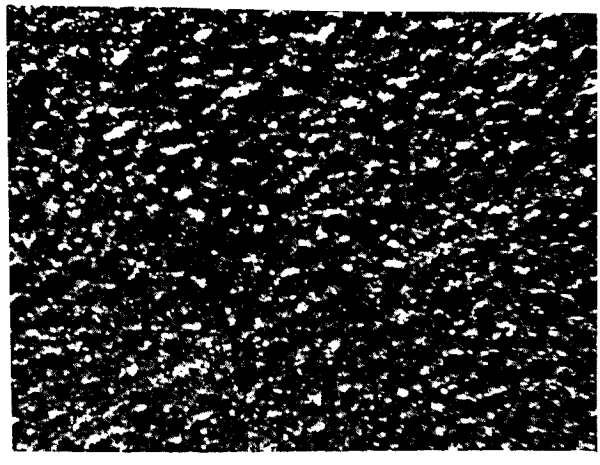


Рис. 1. Микрофотография макропор активного угля

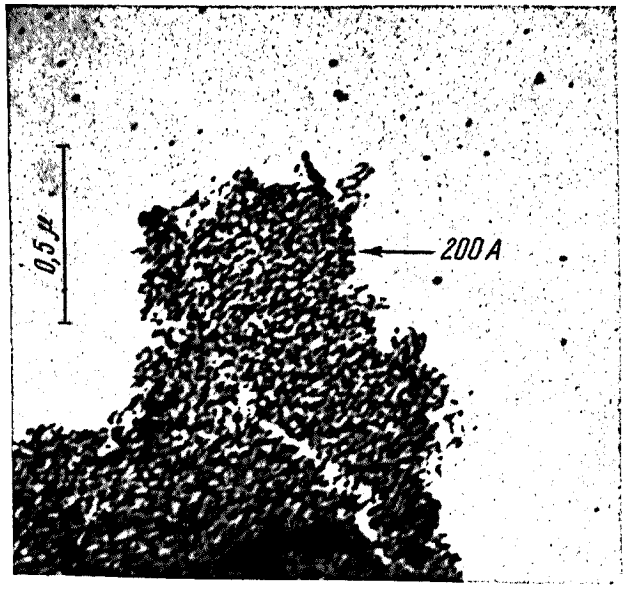


Рис. 3. Электронно-микроскопическая фотография переходных пор активного угля

Лукьяновичем[4]. На электронно-микроскопической фотографии переходных пор активного угля, изображенной на рис. 3, ясно видны поры с диаметрами, близкими к 200 Å.

В ряде случаев переходная пористость активных углей может быть изучена при применении метода вдавливания ртути. В качестве примера на рис. 4 приведена кривая распределения объема пор по эффективным радиусам для одного из образцов активных углей с существенно развитым объемом пор этой разновидности. Правая ветвь кривой отвечает макропорам угля, которые в данном случае представлены в более широком интервале размеров. Левая ветвь кривой, также с максимумом при $r = 1{,}36 \cdot 10^{-6}$ *см*, описывает распределение объема большей части переходных пор, заполняемых ртутью при давлении до 800 *атм*.

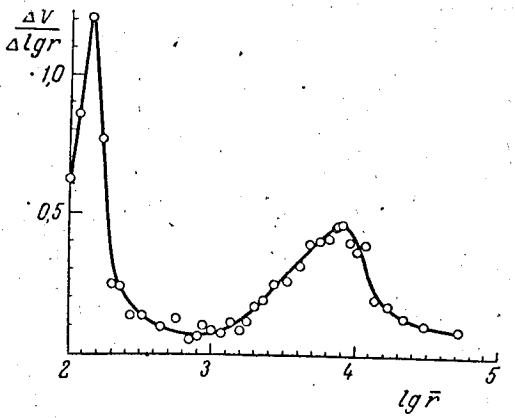


Рис. 4. Дифференциальная кривая распределения объема макро- и переходных пор активного угля

Для изучения переходной пористости активных углей наиболее часто применяются сорбционные методы, обычно основанные на измерении изотерм капиллярной конденсации паров в порах угля. На рис. 5 изображена в полулогарифмической шкале типичная изотерма сорбции паров бензола активным углем с развитой переходной пористостью. Обратимая часть изотермы до начала капиллярной конденсации (точки *0* изотермы) выражает адсорбцию паров бензола. В области капиллярной конденсации сорбционная и десорбционная ветви не совпадают, образуя характерную гистерезисную петлю. Переходные поры как раз и являются той разновидностью пор активных углей, в которых происходит капиллярная конденсация паров бензола. Пространство между адсорбционными пленками в этих порах достаточно велико по сравнению с размерами молекул, и представление о вогнутом мениске жидкости в таких порах имеет физический смысл.

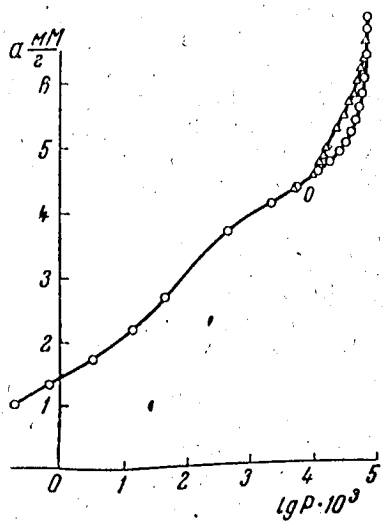


Рис. 5. Изотерма сорбции паров бензола в полулогарифмической шкале для активного угля с развитой переходной пористостью

В этой области сорбции для каждой точки десорбционной ветви изотермы может быть вычислен по формуле Кельвина при условии полного смачивания радиус кривизны мениска жидкости, отвечающий эффективному радиусу пространства между адсорбционными пленками. Для определения радиуса пор необходимо ввести поправку на толщину адсорбционной пленки. С другой стороны, величина адсорбции, выраженная в объеме ожиженного пара для единицы массы угля, представляет сумму объемов адсорбированного и капиллярно сконденсированного пара. Для вычисления заполненного объема пор угля необходимо ввести поправки на объем адсорбционной пленки как в целиком заполненной части пор, так и в порах, которые при рассматриваемом

равновесном давлении уже опорожнены от капиллярно сконденсированного пара.

Введение всех этих поправок основано на вычислении толщины адсорбционной пленки по изотерме адсорбции паров бензола на непористом углеродном адсорбенте (термически обработанной саже со сферическими частицами), с практически идентичной по природе и известной величиной удельной поверхности. В данном случае для каждого равновесного давления средняя статистическая толщина адсорбционной пленки выразится частным из объема адсорбированного пара, рассматриваемого в виде жидкости, на удельную поверхность сажи. Детали вычисления изложены в наших работах[5,6].

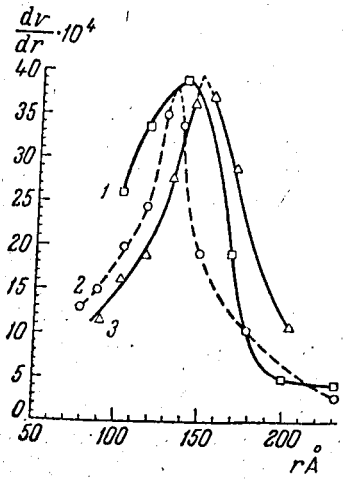


Рис. 6. Дифференциальные кривые распределения объема переходных пор активного угля по размерам

На рис. 6 сравниваются в шкале радиусов взамен их логарифмов на оси абсцисс кривые распределения объема переходных пор активного угля, вычисленные из опытов по вдавливанию ртути (кривая *1*), по капиллярной конденсации паров бензола без поправок на адсорбированное количество (кривая *2*) и при учете поправок на толщины и объемы адсорбционных слоев (кривая *3*). В результате введения поправок кривая *3* по форме приближается к кривой *1*. Сдвиг кривых на 10 Å, составляющий 6% от эффективного радиуса пор, нельзя считать существенным, и в целом можно сделать вывод об удовлетворительном соответствии рассмотренных разных методов вычисления кривых распределения объемов переходных пор по их размерам.

Статистическая обработка электронно-микроскопических фотографий переходной пористости угля также позволяет составить представление о распределении числа и объема переходных пор по размерам. Мы вновь получили для ряда исследованных образцов в общем удовлетворительное соответствие с результатами вычислений по теории капиллярной конденсации[3]. Таким образом, применение различных методов исследования привело к достаточно обоснованным выводам о физической реальности переходных пор активных углей.

Объем переходных пор у обычных образцов активных углей относительно невелик и находится в пределах от 0,02 до 0,1 $см^3/г$. Нам удалось разработать методы получения активных углей из сахарозы с развитой переходной пористостью[7]. Объемы переходных пор этих образцов углей заключаются в интервале 0,30—0,85 $см^3/г$. Такие угли по своим сорбционным свойствам в области высоких относительных давлений напоминают крупнопористые силикагели[8].

Удельная поверхность переходных пор может быть оценена по величине поверхности адсорбционной пленки, покрывающей стенки этих пор в стадии начала капиллярной конденсации. Завершение процесса капиллярной конденсации при достижении относительного давления, равного единице, приводит к заполнению всего объема переходных пор ожиженным паром и, следовательно, к исчезновению поверхности адсорбционной пленки.

Если

$$A_a = RT \ln p_s / p \qquad (5)$$

дифференциальная молярная работа адсорбции пара вещества, исходное состояние которого соответствует насыщенному пару при давлении p_s или жидкости, то частное из интегральной работы сорбции пара на свобод-

ную поверхностную энергию адсорбционной пленки σ будет представлять собой поверхность адсорбционной пленки или практически равную ей удельную поверхность переходных пор:

$$S_{\text{п}} = \frac{1}{\sigma} \int_{a_0}^{a_s} A_a \, da. \qquad (6)$$

В этом выражении a_0 — величина адсорбции для точки начала гистерезисной петли, т. е. для стадии начала капиллярной конденсации, и a_s — предельная сорбция при состоянии насыщения адсорбента. Для поверхности раздела полимолекулярной адсорбционной пленки можно принять табличное значение свободной поверхностной энергии σ. При применении уравнения (6) интеграл вычисляется графическим путем. Термодинамическое обоснование этого метода вычисления поверхности адсорбционной пленки дано Киселевым[9].

Оцененные таким путем удельные поверхности переходных пор для обычных активных углей находятся в пределах от 20 до 50 $м^2/г$, а для образцов с развитой переходной пористостью достигают 150 $м^2/г$ [5]. Наиболее вероятные размеры переходных пор для максимумов кривых распределения отвечают эффективным радиусам от $4 \cdot 10^{-7}$ до $2 \cdot 10^{-6}$ $см$. Следовательно, размеры переходных пор, по величине более чем на порядок, превышают размеры адсорбируемых молекул парообразных веществ. Естественно, что для таких пор поверхность полимолекулярной адсорбционной пленки в 2—3 монослоя толщиной несущественно отличается от поверхности стенок пор. Поэтому вряд ли можно сомневаться в реальности процесса капиллярной конденсации паров в столь еще крупных порах по сравнению с размерами молекул.

Наиболее мелкой разновидностью пор активного угля являются микропоры, не доступные для непосредственного наблюдения даже при помощи электронного микроскопа. Исследование адсорбции растворенных веществ с различными размерами молекул, т. е. применение развитого нами метода «молекулярных щупов»[10], позволяет сделать вывод о том, что размеры микропор по порядку величин приближаются к размерам молекул.

При адсорбции паров органических веществ на поверхности микропор в результате сжатия происходит превращение адсорбированного пара в жидкость. Быстрое увеличение толщины адсорбционных слоев, в связи с существенно повышенными адсорбционными потенциалами в тонких микропорах, ведет к смыканию адсорбционных слоев, т. е. к заполнению всего объема микропор ожиженным паром. Характерным для адсорбционного процесса является обратимость адсорбционного равновесия, т. е. совпадение адсорбционных и десорбционных ветвей изотерм.

Имеется много оснований считать, что для относительного давления, отвечающего точке начала гистерезисной петли изотермы, заполнение всего объема микропор ожиженным паром происходит именно в результате смыкания адсорбционных слоев. Тогда для активных углей с малым развитием переходной пористости, когда величиной адсорбции на поверхности переходных, а тем более макропор угля, можно пренебречь, объем адсорбированного пара в виде жидкости для точки начала гистерезисной петли будет непосредственно выражать объем микропор угля:

$$V_{\text{ми}} = a_0 \frac{мМ}{г} \cdot v \frac{см^3}{мМ}, \qquad (7)$$

где a_0 — величина адсорбции для точки начала гистерезиса, а v — объем миллимоля адсорбируемого вещества в виде жидкости. Такой способ вычисления объема микропор угля был предложен Киселевым [11].

Так как при предельной сорбции наряду с микропорами объемно заполняются и переходные поры в результате капиллярной конденсации, то разность предельного сорбционного объема V_s и объема микропор будет представлять собой объем переходных пор активного угля:

$$V_п = V_s - V_{ми} \; см^3/г. \qquad (8)$$

Формулы (7) и (8) являются приближенными, так как объем микропор угля преувеличен на объем адсорбционной пленки в переходных порах угля. На эту же величину в формуле (8) преуменьшен объем переходных пор. При формулировке изложенных представлений мы пренебрегли адсорбцией на поверхности макропор и исключили их участие в процессе капиллярной конденсации. Первое понятно без обсуждения, так как удельные поверхности макропор близки к 1 $м^2/г$ и соответствующие им величины адсорбции неизмеримо малы.

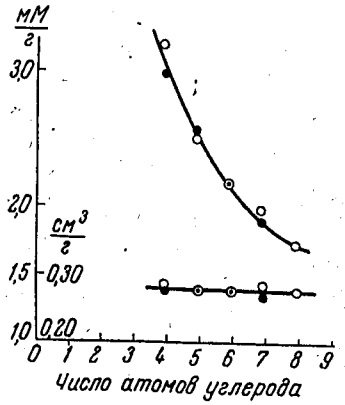


Рис. 7. Предельно адсорбированные количества и объемы нормальных жирных кислот и спиртов из водных растворов активным углем

Судя по опытам вдавливания ртути, нижнее значение эффективных радиусов макропор не отличается существенно от величины $r = 2 \cdot 10^{-5}$ *см*. Если учесть начальные участки кривых распределения объема макропор, то можно оценить по уравнению Кельвина, что заметное заполнение объема макропор в результате капиллярной конденсации паров происходило бы, если бы удавалось достигать относительного равновесного давления, равного единице, с точностью до нескольких десятых долей процента. Вряд ли это возможно осуществить в практических условиях проведения опытов.

Микропоры активного угля также заполняются чистым растворенным веществом в виде жидкости при предельной адсорбции из водных растворов ограниченно растворимых кислот или спиртов жирного ряда [12, 13]. На рис. 7 изображена зависимость предельно адсорбированных количеств в *мМ/г* (верхняя кривая) и соответствующих им объемов чистых веществ: V $см^3/г$ (нижняя кривая) от числа атомов углерода в молекулах нормальных жирных кислот (белые кружки) и спиртов (черные кружки) для адсорбции из водных растворов на активном угле. Постоянное значение предельного адсорбционного объема выражает объем микропор активного угля. В табл. 1 сравниваются объемы микропор ряда образцов активных углей, найденные различными методами [1, 11].

ТАБЛИЦА 1

Объемы микропор активных углей в $см^3/г$

Вычислено по измерениям адсорбции	Образцы углей				
	1	2	3	4	5
Жирных кислот и спиртов из водных растворов	0,27	0,26	0,38	0,31	0,59
Паров метилового спирта	0,26	0,24	0,39	0,31	0,60
Паров бензола	0,25	0,23	0,38	0,33	0,60

Можно сделать вывод об удовлетворительном совпадении объемов микропор для каждого образца угля. Так как методы, основанные на измерениях адсорбции паров и растворенных веществ, независимы, то полученные результаты служат подтверждением реальности физического образа микропор активных углей.

Все описанные опыты были проведены для обычных образцов углей с мало развитой переходной пористостью. Поэтому удельная поверхность этих углей практически целиком принадлежала микропорам. Для образцов активных углей с существенными объемами переходных пор формулы (7) и (8) уже не являются достаточно удовлетворительными.

В более точном расчете необходимо ввести поправку на адсорбированное количество пара на поверхности переходных пор. Если $S_п$ удельная поверхность переходных пор, вычисленная по формуле (6), и a — величина адсорбции для единицы свободной поверхности угля, не осложненная эффектом повышения адсорбционного потенциала и соответствующая равновесному давлению пара для точки начала гистерезиса, то более точное выражение для объема микропор будет иметь вид:

$$V^u_{ми} = (a_0 - a \cdot S_п) \cdot v. \qquad (9)$$

В соответствии с формулой (8) для объема переходных пор получим:

$$V^u_п = V_s - (a_0 - a S_п) \cdot v. \qquad (10)$$

Величина адсорбции пара для единицы поверхности угля a может быть получена по изотерме адсорбции пара на непористой термически обработанной саже с известной удельной поверхностью. Если условия термической обработки сажи в вакууме не отличались от принятых для образцов активных углей (например эвакуирование при 1000°), то по химической природе поверхности угли и сажа не будут отличаться сколь-либо существенно. Тогда величины адсорбции a для сажи будут соответствовать адсорбции на единице поверхности переходных пор активных углей, относительно большие размеры которых исключают эффект повышения адсорбционного потенциала.

В качестве характерных примеров в табл. 2 приведены результаты вычисления объемов микро- и переходных пор по обычному и уточненному

ТАБЛИЦА 2

Объемы микро- и переходных пор активных углей

Уголь	p/p_s для точки O	a $мМ/м^2 \cdot 10^3$	$S_п$ $м^2/г$	Объемы пор в $см^3/г$			
				$V_{ми}$ по (7)	$V^u_{ми}$ по (9)	$V_п$ по (8)	$V^u_п$ по (10)
1	0,080	3,5	160	0,200	0,153	0,513	0,560
2	0,173	4,4	145	0,267	0,210	0,280	0,337
3	0,173	4,4	30	0,295	0,284	0,046	0,057

способам для образцов активных углей из сахарозы, полученных в лабораторных условиях [7]. Среди избранных образцов для сравнения угли 1 и 2 характеризуются существенно развитой переходной пористостью, а уголь 3 относится к обычным образцам. Для вычисления служили изотермы сорбции паров бензола при 20°, измеренные по вакуумному методу сорбционных весов [10].

Если для активного угля 3 с обычной структурой усложнение метода вычисления объемов микро- и переходных пор не имеет практического значения, то для образцов углей 1 и 2 с развитой переходной пористостью применение более точного метода вычисления является совершенно необходимым.

Мы не располагаем общим методом определения удельных поверхностей столь мелкопористых адсорбентов, какими являются активные угли. Резко выраженный эффект повышения адсорбционных потенциалов в микропорах угля исключает применение обычных методов вычисления удельной поверхности, основанных на теоретических представлениях о полимолекулярной адсорбции на энергетически однородных поверхностях [14]. Применение гипотезы о капиллярной конденсации паров воды на активных углях [15, 16] нельзя считать физически обоснованным [17]. Поэтому вычисления как удельной поверхности, так и распределения объема пор угля по изотермам десорбции водяных паров, основанные на теории капиллярной конденсации имеют формальный характер.

В отдельных случаях удельная поверхность активного угля может быть достаточно надежно оценена при условии аффинности изотерм адсорбции паров воды в области полимолекулярной адсорбции на угле и непористой саже с известной поверхностью, если по химической природе поверхности оба сравниваемые образца являются практически идентичными [17]. Таким путем удельная поверхность угля 1, приведенного в табл. 2, оценена в 547 $м^2/г$. Сумма удельных поверхностей переходных и макропор для этого угля составляет 161 $м^2/г$, и, следовательно, удельная поверхность микропор с объемом 0,153 $см^3/г$ равна:

$$S_{\text{ми}} = 547 - 161 = 386 \ м^2/г.$$

Если для грубой оценки порядка размеров микропор считать их по форме цилиндрическими, то средний эффективный радиус микропор выразится:

$$r = \frac{2 \cdot V^{u}_{\text{ми}}}{S_{\text{ми}}} = \frac{2 \cdot 0{,}153}{3{,}86 \cdot 10^{6}} = 8 \cdot 10^{-8} \ см.$$

Таким образом, эффективные радиусы микропор активных углей по порядку величины (10^{-8} $см$) сравнимы с размерами молекул. В поперечнике такой поры или щели уложатся 4—5 молекул воды. Если две из них будут соответствовать мономолекулярным адсорбционным слоям, то в остающемся пространстве в 2—3 диаметра молекулы представление о вогнутом мениске жидкости лишено физического смысла. Эти соображения делают нереальной капиллярную конденсацию водяных паров в микропорах активных углей.

Детальное исследование многих образцов активных углей позволило установить, что объемы микропор углей заключаются в пределах от 0,15 до 0,50 $см^3/г$; их эффективные радиусы, вероятно, не превышают 10 Å, а приближенно оцененные величины удельных поверхностей находятся в интервале 400—900 $м^2/г$.

На рис. 8 изображена уточненная дифференциальная кривая пористости одного из изученных нами образцов углей [6]. Кривая *1* вычислена по десорбционной ветви капиллярной конденсации паров бензола, а кривая *2* — из опытов по вдавливанию ртути. Отвечающая распределению микропор левая ветвь кривой с максимумом нанесена ориентировочно на основании данных о величинах удельной поверхности и объеме микропор. Рисунок достаточно ярко характеризует полимодальное распределение объема по размерам пор в активных углях.

Таким образом, в общем случае активные угли обладают тридисперсной пористой структурой. Для многих образцов углей объем переходных пор крайне мал ($< 0{,}05$ *см*³/*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. В этом случае вычисленная

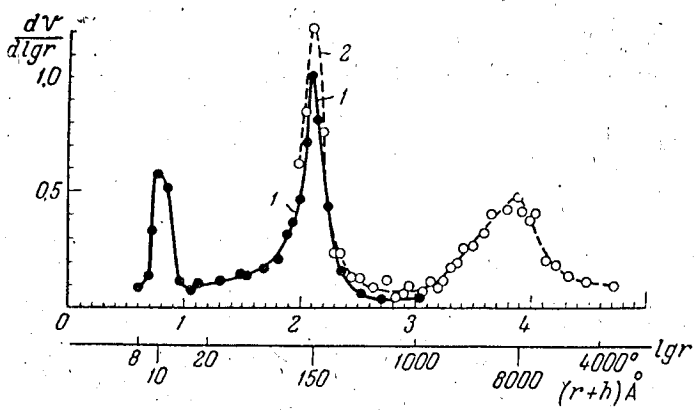


Рис. 8. Дифференциальная кривая распределения объема пор активного угля по размерам

по формуле (6) удельная поверхность адсорбционной пленки должна практически совпадать с удельной поверхностью скелета пор.

Адсорбционные свойства активных углей находятся в соответствии с развитыми представлениями об их пористой структуре. Если встать на позиции потенциальной теории адсорбции, то следует считаться с существенным эффектом повышения адсорбционных потенциалов в микропорах угля, размеры которых сопоставимы с размерами адсорбируемых молекул (адсорбенты первого структурного типа). Напротив, для образцов углей, со значительно более крупными микропорами или практически не содержащих микропор, кривизна поверхности пор уже не оказывает заметного влияния на адсорбцию. В этом смысле такие угли ничем не отличаются от непористых углеродных адсорбентов, например термически обработанных саж (адсорбенты второго структурного типа). Активные угли, относящиеся к двум названным предельным структурным типам, существенно отличаются по уравнениям характеристических кривых и изотерм адсорбции [18, 19].

Структурный тип активного угля	Уравнение характеристической кривой		Уравнение изотермы адсорбции	
1	$w = w_0 e^{-k\varepsilon^2}$	(11)	$a = \frac{w_0}{v} e^{-B\frac{T^2}{\beta^2}(\lg ps/p)^2}$	(13)
2	$w = w_0' e^{-m\varepsilon}$	(12)	$a = \frac{w_0'}{v} e^{-A\frac{T}{\beta}\lg ps/p}$	(14)

В этих уравнениях w_0 и w_0' — предельные объемы адсорбционного пространства; ε — адсорбционный потенциал; β — коэффициент аффинности характеристических кривых (для бензола, принятого в качестве стандартного пара, $\beta = 1$); v — объем миллимоля адсорбируемого вещества в жидком состоянии и T — температура по абсолютной шкале.

Для активных углей первого структурного типа адсорбция паров происходит в адсорбционном пространстве, ограниченном объемом микропор. Адсорбционные поля противоположных стенок пор перекрываются, и это является причиной повышения адсорбционного потенциала. В результате предельный объем адсорбционного пространства по физическому смыслу понятия должен быть равен объему микропор угля. Это следствие теории хорошо подтверждается на опыте [20]. В случае существенного развития объема переходных пор необходимо ввести поправку на адсорбцию на поверхности этой разновидности пор, происходящую в соответствии с уравнением (14).

Константа B уравнения изотермы (13) зависит от функции распределения объема пор по размерам [21]. Чем меньше размеры микропор угля, тем меньше константа B и тем круче поднимается кривая изотермы в начальной области относительных равновесных давлений. Это находит экспериментальное обоснование в увеличении константы B изотермы для ряда образцов углей прогрессирующей активации [18].

Для активных углей второго структурного типа константа A уравнения изотермы (14) мало отличается от соответствующей константы для сажи. Если образец угля содержит в заметном количестве микропоры, то наблюдается кажущееся уменьшение константы A [22]. Адсорбция происходит в практически неограниченном пространстве и поэтому $w_0' > w_0$.

Структурный тип активного угля определяет область его применения. Для адсорбции газов и паров в области малых относительных давлений наиболее целесообразно применение активных углей первого структурного типа с возможно малыми значениями констант B уравнения изотермы адсорбции (13). Для рекуперационной техники более пригодны активные угли промежуточного или смешанного структурного типа, характеризующиеся относительно небольшой удерживающей способностью в процессе десорбции [19]. В качестве обесцвечивающих активных углей для адсорбции из растворов наиболее подходящи активные угли второго структурного типа с доступной пористой структурой для крупных молекул или коллоидных частиц, окрашивающих растворы примесей.

Развитые представления о структурных типах адсорбентов и соответствующим им уравнениям изотерм адсорбции применимы и для адсорбентов другой химической природы, например силикагелей, алюмогелей и т. п. [23].

ЛИТЕРАТУРА

1. М. М. Дубинин, Юбилейный сборник Академии наук СССР, 1947, 1, 562.
2. М. М. Дубинин, Вестник АН СССР, 1949, № 3, 19.
3. М. М. Дубинин, Усп. хим., 1952, 11, 513.
4. Л. В. Радушкевич и В. М. Лукьянович, ЖФХ, 1950, 24, 21.
5. В. А. Александров, М. М. Дубинин, Е. Д. Заверина, Т. Г. Плаченов и С. Г. Чепурной, ДАН, 1952, 84, 301.
6. М. М. Дубинин, Е. Д. Заверина. Изв. АН СССР, ОХН, 1952, № 4, 577.
7. М. М. Дубинин, Е. Д. Заверина, ДАН, 1952, 84, 93.
8. А. В. Киселев, ЖФХ, 1949, 23, 452.
9. А. В. Киселев, Усп. хим., 1945, 14, 367.
10. М. М. Дубинин, Е. Д. Заверина. Acta Phys. Chim. URSS, 1936, 4, 647.
11. А. В. Киселев, В. П. Древинг, А. Д. Рунов, ДАН, 1945, 46, 310.
12. А. В. Киселев, К. Д. Щербакова, ДАН, 1944, 45, 257.
13. А. В. Киселев, К. Д. Щербакова, Acta Phys. Chim. URSS, 1946, 21, 539.

14. S. Brunauer, L. Deming, W. Deming a. E. Teller, J. Am. Chem. Soc., 1940, 62, 1723.
15. E. O. Wiig, A. J. Juhola, J. Am. Chem. Soc., 1949, **71**, 561.
16. A. J. Juhola, E. O. Wiig, J. Am. Chem. Soc., 1949, **71**, 2069.
17. М. М. Дубинин, Е. Д. Заверина, Изв. АН СССР, ОХН, 1954, № 2, 217; ДАН, 1953, 92, 111.
18. М. М. Дубинин, Е. Д. Заверина, Л. В. Радушкевич, ЖФХ, 1947, **21**, 1351.
19. М. М. Дубинин, Е. Д. Заверина, ЖФХ, 1949, **23**, 1129.
20. М. М. Дубинин, Е. Д. Заверина, ЖФХ, 1949, **23**, 993.
21. Л. В. Радушкевич, ЖФХ, 1949, **23**, 1410.
22. М. М. Дубинин, Статья в сборнике «Методы исследования структурных высокодисперсных и пористых тел» Изд. АН СССР, 1953, стр. 72.
23. М. М. Дубинин, А. Г. Зуев, ДАН, 1949, 69, 209.