

О ФОРМЕ ИЗОТЕРМЫ АДСОРБЦИИ ПАРОВ УГЛЯМИ РАЗЛИЧНОЙ СТЕПЕНИ АКТИВАЦИИ

Б. Брунс и О. Зарубина

По мере сгорания угля в токе активирующего газа (углекислота, водяной пар или воздух) непрерывно растет его адсорбционная способность

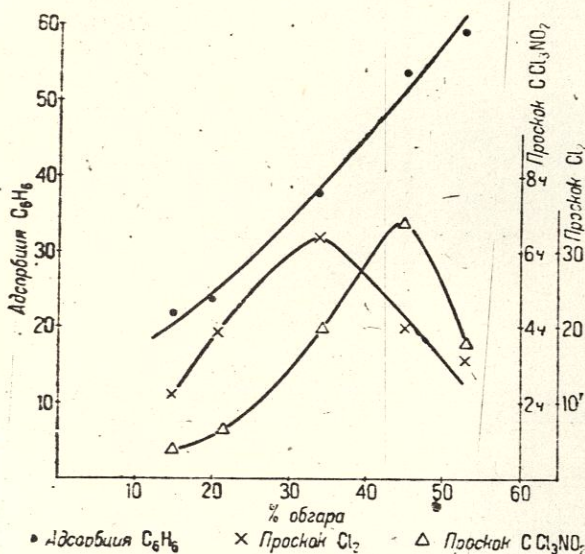


Рис. 1.

приведены данные, показывающие, как

Можно было предположить, что падение динамической активности после 35—45% обгара вызвано увеличением мертвого слоя*, но поставленные нами опыты показали, что величина мертвого слоя не колеблется в больших пределах для углей различного обгара. Следовательно, остается предположить, что при обгаре в 35—45% уголь обла-

по отношению к насыщенному пару. Этот факт приводит, между прочим, в своей последней работе и Берль¹ в доказательство своей теории разрушения решетки углерода при активации.

Многочисленные опыты, проведенные в нашей лаборатории с самыми разнообразными типами углей, также показали, что по мере активации адсорбционная способность к насыщенным парам действительно всегда растет. При работе же с ненасыщенным паром, например при определении динамической активности углей по хлору и хлорпикрину^{2,3}, не наблюдается непрерывного роста активности по мере активации, и при определенном обгаре динамическая активность имеет максимальное значение. В табл. 1 и на рис. 1

ТАБЛИЦА 1

Обгар в % первоначаль- ного веса	Динамическая активность (время до момента проскока газа) **		Адсорбция бен- зола при упру- гости насыщен- ного пара в % от веса угля
	Хлор	Хлорпикрин	
15	11'	48'	22,0
21	19'30''	1 ч. 15'	25,2
34	32'	4 ч.	38,1
45	20'	6 ч. 45'	54,1
53	16'	3 ч. 25'	59,3

* О мертвом слое см. Maklenburg².

** Динамическая активность определялась при следующих условиях: проскок хлора определялся при высоте слоя в 10 см; скорости воздуха в 500 см³ через 1 см² сечения и содержании хлора в 1%; проскок хлорпикрина определялся при высоте слоя в 5 см, скорости в 500 см³ через 1 см² сечения и концентрации в 4 мг на 1 л.

дает максимальной адсорбционной способностью к парам хлорпикрина, при той упругости, при которой велись определения динамической активности.

Из приведенного материала можно сделать вывод, что в то время как при активации угля адсорбционная способность при упругости насыщенного пара всегда растет, адсорбционная способность при упругостях, далеких от насыщения, имеет максимум при некотором обгаре, после которого начинается уменьшение адсорбции.

Чтобы проверить это предположение, мы провели ряд опытов, в которых были сняты изотермы адсорбции паров эфира, бензола и воды на углях различной степени активации. Применявшийся нами уголь приготовлялся следующим способом: измельченный неактивированный уголь замешивался со смолой в пропорции, дающей равномерную пластичную массу, из которой формовались цилиндрики в 5—6 мм и диаметром в 2 мм. После обжига и активации в токе углекислоты при 850—900° уголь обеззоливался кипячением в 5% соляной кислоте, отмывался от HCl и програвелся в вакууме при 120°.

Определение адсорбции производилось по способу Мак Бена⁴ с помощью кварцевой спирали. Упругости пара определялись до 50 мм манометром Гюйгенса, а выше 50 мм — обычным ртутным. Перед началом опыта вся система откачивалась до высокого вакуума, и уголь при этом нагревался до 250° в течение 30—40 мин.

Полученные результаты были нанесены в виде кривых, из которых путем графической интерполяции составлены табл. 2, 3 и 4. Адсорбированные количества выражены в процентах от веса угля.

Данные табл. 2, 3 и 4 приведены в виде кривых на рис. 2, 3 и 4, из которых видно, что непрерывное возрастание адсорбционной способности угля по мере его сгорания имеет место только для упругостей пара, близких к насыщению,

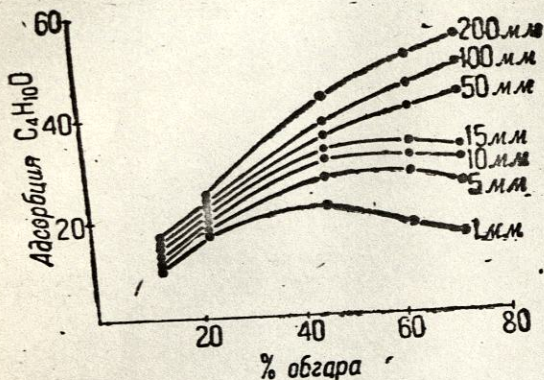


Рис. 3.

в то время как при упругостях, далеко отстоящих от насыщения, во всех трех изученных нами случаях наблюдается максимум адсорбционной способности при обгаре около 35—40%.

Образование максимума адсорбционной способности при активации наблюдали также Казакевич и Измайлов⁵. Эти исследователи изучали

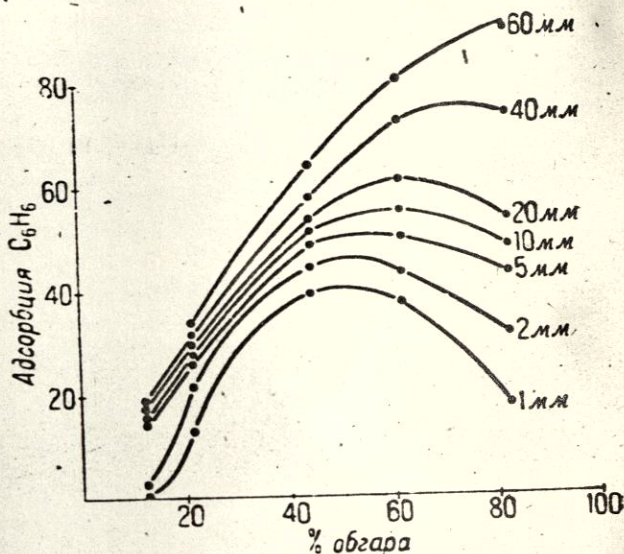


Рис. 2.

адсорбцию фенола на сахарном угле и нашли, что максимум образуется только в том случае, если температура активации превышает 850° . При более низких температурах активность растет непрерывно с увеличением обгара. Авторы приведенной статьи объяснили это явление частичной дезактивацией угля при высоких температурах. Изменение формы изотермы адсорбции иода из раствора в бензоле изучал Пэдждж⁶, который показал,

ТАБЛИЦА 2
Адсорбция паров бензола углем различной степени активации при 16°C

Обгар в %	Упругость пара в мм						
	1	2	5	10	20	40	60
13	1,0	2,4	15,0	16,0	17,0	17,2	17,5
22	16,0	22,0	26,0	27,8	29,4	31,5	32,4
45	40,0	44,4	49,0	50,6	52,6	57,4	63,6
62	38,0	43,4	50,2	55,4	61,2	73,0	81,2
83	18,0	32,0	43,6	49,0	53,6	74,5	91,0

ТАБЛИЦА 3
Адсорбция паров эфира углем различной степени активации при $15,5^{\circ}\text{C}$

Обгар в %	Упругость пара в мм									
	1	2	5	10	15	20	50	100	150	200
13	12,1	12,3	12,9	13,8	14,5	15,0	15,5	16,0	16,3	16,5
22	16,5	16,9	17,7	18,8	20,0	20,5	22,5	23,0	23,3	23,7
45	21,5	23,3	27,0	30,5	32,5	33,5	36,0	38,0	40,0	42,0
62	18,0	23,0	27,9	31,0	33,2	35,0	40,0	44,0	46,5	50,0
72	15,5	21,5	25,7	30,0	33,6	36,0	48,0	48,5	51,5	54,0

ТАБЛИЦА 4
Адсорбция паров воды углем различной степени активации при 22°C

Обгар в %	Упругость пара в мм									
	5	7	8	9	10	10,7	11	12	13	14
23	1,4	1,9	2,4	3,3	5,5	10,5	13,5	19,2	20,8	21,8
34	2,3	4,3	8,0	12,7	16,5	18,7	19,3	21,3	22,8	24,2
43	1,3	3,7	7,0	13,5	18,7	21,0	21,8	24,0	26,0	27,7
57	1,1	2,7	4,5	7,7	16,5	22,3	24,0	30,5	35,0	37,0
68	0,8	1,5	2,2	3,8	7,5	20,0	28,5	35,1	39,3	42,7

что при определенной степени активации уголь обладает минимальным значением показателя в адсорбционном уравнении Фрейндлиха. Иначе говоря, при определенном обгаре мы имеем максимальное значение адсорбционного потенциала угля.

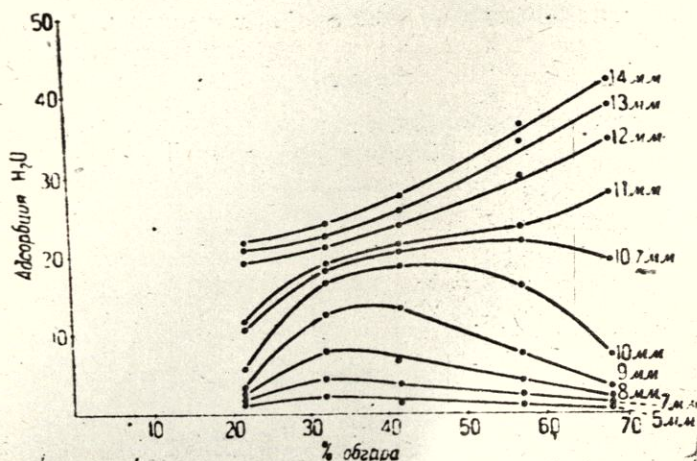


Рис. 4.

Образование максимума адсорбции при малых упругостях пара можно объяснить и не делая предположения о дезактивации угля, которая при температуре в $850-900^\circ$ играет еще очень незначительную роль¹. Первой

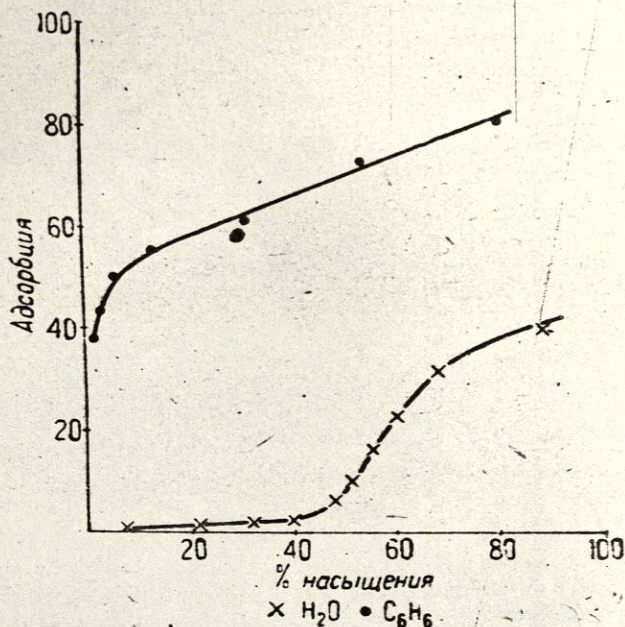


Рис. 5.

стадией процесса активации является, вероятно, выгорание органических соединений, присутствующих в неактивированном угле, вследствие чего делаются доступными для паров заключенные внутри угля поры. При этом

увеличивается количество как мелких, так и крупных пор, и адсорбция растет как при малых, так и больших упругостях пара. Дальнейшая активация ведет к расширению пор и образованию пор большего диаметра за счет пор малого диаметра. Последнее по теории адсорбционного потенциала неизбежно поведет к уменьшению адсорбционной способности при малых упругостях пара и увеличению адсорбционной способности при большой упругости пара. Очень возможно также, что в первой стадии активации происходит не только изменение структуры угля, но и состава самих стенок капилляров вследствие удаления органических соединений.

В заключение интересно отметить разницу в форме изотерм адсорбции воды и бензола углем. На рис. 5 даны изотермы адсорбции H_2O и C_6H_6 углями приблизительно одинаковой степени активации (обгара). Адсорбция воды при малых упругостях пара очень незначительна и быстро растет, начиная от 40% насыщения, в то время как адсорбция бензола велика уже при очень малых упругостях пара. Аналогичные соотношения наблюдаются и на гладкой поверхности ртути, как это показали Кассель и Салдит⁸, на что обратил наше внимание А. Н. Фрумкин (адсорбция C_6H_6 и CH_3NO_2). Разница в поведении воды и бензола не может, следовательно, зависеть от разницы в условиях капиллярной конденсации, а связана с особенностями механизма самого адсорбционного процесса.

Физико-химический институт им. Карпова,
Лаборатория поверхностных явлений, Москва.

Поступило в редакцию
19 июля 1932 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Berl. Zs. f. Physik. Chem. (A), 1932.
2. Maklenburg, Zs. Elektrochem., 31, 488, 1925.
3. Дубинин, Ж. Р. Ф.-Х. О., 52, 682, 1930.
4. Mc Bain, J. Am. Chem. Soc., 48, 690, 1926.
5. P. P. Kasakewitsch u. Ismailov, Koll. Zeit., 48, 241, 1929.
6. A. Page, Journ. Chem. Soc., 1476, 1927.
7. O. Ruff, Zs. f. anorg. Chem., 17, 49, 1928.
8. Cassel u. Salditt, Zs. f. physik. Chem. (A), 155, 321, 1931.