

О ВЛИЯНИИ КАЛИЯ НА МЕХАНИЗМ АКТИВАЦИИ УГЛЯ

Б. Брунс и Э. Золотаревская

В ряде технических способов получения активированного угля путем частичного сжигания в углекислоте или парах воды применяются различные неорганические добавки, имеющие целью повысить адсорбционную способность угля. В числе таких добавок, часто дающих очень заметный эффект, одно из первых мест занимают соли калия. Впервые, насколько нам известно, на исключительно благоприятную роль калия в процессе активации угля обратил внимание Берль¹, показавший в своей работе, что калийные соли органических кислот дают при карбонизации уголь, значительно более активный, чем соответствующие соли натрия.

Относительно механизма активирующего действия калия у Берля нет определенного взгляда, но он считает несомненным, что это действие связано со способностью калия внедряться в решетку графита. Поэтому натрий, не обладающий этим свойством, не оказывает никакого активирующего действия. Процесс взаимодействия щелочных металлов с углеродом был детально изучен Фреденгагеном^{2,3} и впоследствии Велльман⁴, которые показали, что пары металлического калия способны проникать в решетку графита, причем атомы калия располагаются между пластинками кристалла графита, раздвигая последние. Подобное раздвижение пластинок кристалла могло бы повести к увеличению поверхности, если при последующей отдаче калия пластинки графита не принимали бы своего прежнего положения и располагались более хаотично. Однако такое явление не наблюдается, и Берль отметил уже в первой своей работе, что действие одних лишь паров металлического калия на уголь активирует его очень незначительно. Проведенная авторами обработка угля парами металлического калия без доступа воздуха показала даже слабое понижение активности. Из сказанного видно, что активирующее действие калия основано на более сложном процессе, чем непосредственное разрушение решетки графита парами калия.

В поисках способов получения высокоактивных углей из древесины, торфа и другого сырья мы испытали действие разнообразных минеральных добавок, в том числе и различные соли калия, которые во всех случаях давали значительно более высокий эффект, чем все остальные добавки. Чтобы иметь возможность сравнивать положительное действие различных добавок на процесс активации, следует сопоставлять либо адсорбционную способность двух углей, активированных с различными добавками до одинакового обгара, либо, доведя активацию тех же образцов до одинаковой адсорбционной способности, сравнивать их обгары. В последнем случае более эффективной является такая добавка, которая дает возможность достичь определенной активности при меньшем обгаре.

При одном и том же обгаре активные угли, полученные из торфа и древесины в присутствии солей калия, обладали динамической активностью, более чем в полтора раза высшей, чем угли, полученные без добавок.

Столь значительное влияние солей калия представляет как практический, так и теоретический интерес, и мы считали необходимым выяснить механизм этого явления. Прежде чем высказать какие-либо предположения о роли калия в процессе активации, остановимся коротко на механизме активации угля, исходя из анализа имеющихся по этому вопросу материалов и работ, проведенных в нашей лаборатории. При карбонизации органического соединения наряду с кристалликами графита получают высокомолекулярные органические соединения, которые либо покрывают пленкой кристаллический углерод либо, возможно, даже представляют собой поверхностные органические соединения, цепочка которых составляет естественное продолжение кристаллической решетки графита⁵. В первой стадии активации происходит выгорание углеводородных составных частей угля, что ясно видно из аналитических данных, показывающих уменьшение количества связанного водорода в угле по мере увеличения обгара⁶.

Уменьшение содержания водорода по мере увеличения обгара показывает, что углеводороды сгорают быстрее, чем кристаллический углерод. К аналогичному выводу пришли и Ловри и Хюлетт⁷, а также и в нашей лаборатории⁸ при изучении образования поверхностных окислов на углях различной степени активации.

Этот период активации сопровождается значительным увеличением адсорбционной способности угля как по отношению к ненасыщенным, так и к насыщенным парам и растворам⁹.

После удаления большей части углеводородов дальнейшая активация, преимущественно, идет за счет сгорания кристаллического углерода, и рост адсорбционной способности наблюдается не при всех давлениях адсорбирующихся паров*. При малых упругостях мы констатировали даже уменьшение адсорбции⁹.

Во второй стадии, которая начинается для различных углей при различных обгарах (от 40 до 60%), очевидно, происходит расширение капилляров угля за счет равномерного обгорания отдельных кристалликов графита, что должно привести к понижению адсорбционной способности при упругостях пара, далеко отстоящих от точки насыщения, независимо от того, будем ли мы рассматривать процесс адсорбции как явление капиллярной конденсации или с точки зрения адсорбционного потенциала поверхности, как это трактует Поланьи¹⁰.

* Образование максимума адсорбционной способности при определенном обгаре наблюдалось Б. Брунсом и О. Зарубиной как с торфяным углем, содержащим больше количества золы, так и с перекристаллизованным сахарным углем. Но в работе с исключительно чистым сахарным углем, содержащим не более 0,02% золы, мы не обнаружили наблюдавшегося ранее максимума адсорбции при малых упругостях пара, хотя общий характер изменения адсорбционной способности угля при различных упругостях пара по мере увеличения обгара и сохраняется. Возможно, что появление максимумов связано с присутствием в угле некоторых зольных элементов; в частности возможно, что применявшийся в указанной выше работе сахарный уголь был недостаточно тщательно очищен от золы, так как в то время не предполагали сколько-нибудь значительного влияния небольших примесей. Как показали, однако, опыты, о которых речь будет ниже, карбонат калия в количестве 0,51%, введенный в исходный уголь перед активацией, значительно понижает активность угля.

В настоящее время мы продолжаем изучение вопроса о влиянии примесей карбоната калия на изменение формы изотерм адсорбции углем при прогрессивной активации. Результаты этой работы будут в ближайшее время опубликованы.

Очевидно, при сгорании угля происходит не расщепление отдельных кристалликов, как это полагал Берль^{12, 11}, а обгар каждого кристаллика идет равномерно. К тому же заключению пришли и в нашей лаборатории Н. Бах и Левитин при изучении обгара индивидуальных кристалликов графита¹³.

Однако в некоторых случаях указанные авторы наблюдали наряду с равномерным обгоранием кристалликов образование дыр в базисных плоскостях кристалла. Характерно, что дыры эти наблюдались тем чаще, чем больше было примесей посторонних веществ в графите. В чистых обеззоленных графитах это явление почти не наблюдается. Вероятно, в некоторых участках базисных плоскостей кристалла примеси катализируют процесс сгорания, что и ведет к возникновению дыр.

Присутствие металлического калия, как показали те же авторы, сильно способствует образованию дыр в базисных плоскостях кристалликов графита. Следует полагать, что в процессе активации угля, содержащего соли калия, металлический калий, возникающий при восстановлении, внедряется в графитные кристаллики угля и создает условия для образования в них отверстий, что приводит к увеличению количества мелких капилляров.

Увеличение мелких капилляров должно повысить адсорбционную способность при малых упругостях пара. Берль¹² нашел, что уголь, предварительно обработанный калием, после активации в углекислоте обладает более высокой активностью, чем активированный в отсутствии калия. Однако поставленные нами систематические исследования активации угля, в который до активации было введено определенное количество калия, дали совершенно обратный эффект. Во всех случаях уголь, содержащий как металлический калий, так и карбонат калия, давал продукт значительно меньшей адсорбционной способности, чем уголь, активированный в отсутствии всяких примесей.

а) Экспериментальная часть

В нашей работе мы пользовались углем, который был получен из чистой перекристаллизованной из спирта сахарозы, как описано в одной из предыдущих работ нашей лаборатории¹⁴.

Полученный уголь содержал от 0,015 до 0,020% золы, т. е. минимальное количество, которое возможно при приготовлении угля из сахара.

Обугливание сахарозы производилось при 500°С¹⁵ до прекращения заметного выделения продуктов распада, на что требовалось 25—30 мин. Полученный таким образом уголь содержал еще очень значительные количества летучих соединений, для удаления которых уголь подвергался прокаливанию при 900°С в кварцевой колбе в течение 8—10 час. при непрерывной откачке масляным насосом. Прокаленный уголь измельчался и отсеивался через шелковые сита. Этот уголь служил исходным материалом, причем для дальнейшей работы бралась часть, проходящая через сито с 400 отверстиями на 1 см² и задерживающаяся ситом с 2500 отверстиями на 1 см².

Введение в уголь металлического калия производилось методом, сходным с описанным в работе Фреденгагена². В трубку из стекла „Дюран“, имеющую ряд расширений в А (рис. 1), помещался уголь, а в D — кусочек металлического калия, после чего конец трубки d

запаивался, и вся трубка соединялась с высоковакуумной установкой. По достижении вакуума в 10^{-5} мм уголь прогревался в течение 5—6 час. при 500°C для удаления адсорбированных газов и паров воды. Затем металлический калий перегонялся сперва из *D* в *C*, после чего часть *D* отпаивалась, калий вторично перегонялся из *C* в *B* и часть *C* также отпаивалась. Оставшиеся соединенные части *A* и *B* отпаивались от высоковакуумной установки и по месту *a* помещались в трубчатую печь, имеющую две независимые обмотки. Нагревая определенное время *A* и *B* до определенной температуры, можно варьировать количество вводимого в уголь калия. По окончании процесса трубка вынималась из печи, *A* отпаивалась от *B*. Полученные таким методом образцы угля содержали различные количества калия, которые определялись следующим способом. Навеска угля 1,5—2,00 г, содержащего калий, обрабатывалась в кварцевой колбе Кьельдаля



Рис. 1.

25 см³ химически чистой серной кислоты уд. в. 1,84 до полного окисления угля. Раствор переносился в платиновую чашку и выпаривался на песчаной бане до прекращения выделения паров серной кислоты. Остаток прокаливался до красного каления, растворялся в небольшом количестве горячей воды, фильтровался через беззольный фильтр, раствор выпаривался, прокаливался при красном калении до постоянного веса и взвешивался в виде сульфата калия.

Применение нами более сложного и точного способа определения количества поглощенного углем калия (по сравнению с более простым методом взвешивания или вымывания калия водой, описанным у Фреденгагена) было необходимо ввиду незначительных количеств калия в наших образцах.

В табл. 1 даны содержания калия в угле в зависимости от температуры и времени обработки.

ТАБЛИЦА 1

Обозначение угля	Температура в $^{\circ}\text{C}$		Продолжительность воздействия паров калия на уголь в часах	Содержание калия в % от веса угля
	угля	калия		
Исходный уголь	—	—	—	0,02 *
A	500	100	13	0,37
B	450	150	3	0,55
C	450	250	3	0,81
D	500	400	3	0,92
E	500	400	5	2,4
F	500	460	5	7,8

* Состав золы нами не определялся.

Активация полученных образцов угля производилась в кварцевой трубке с впаянной в нее кварцевой пористой пластинкой, на которую помещался уголь. Активирующим газом являлась углекислота¹⁵, высушенная хлористым кальцием и пропускавшаяся со скоростью 6 л/час. Температура трубки с углем поддерживалась во время активации при 930° постоянной в пределах $\pm 10^\circ$ С терморегулятором Гереуса. Для активации бралось около 0,5 г угля, количество, которое, как показано в упомянутой выше работе¹⁵, гарантирует равномерную активацию всего слоя угля. Гарантией равномерной активации является незначительное использование углекислоты при прохождении через уголь. При активации чистого угля сгорает в час 0,06 г угля, на что используется всего 112 см³ CO₂ при общем количестве пропущенной CO₂ в 6 тыс. см³. Следовательно, при активации чистого угля расходуется всего 1,8% пропускаемого CO₂. При активации угля, содержащего калий, сгорание идет значительно быстрее. При максимальном (в наших условиях) содержании калия в 7,8% в 25 мин. сгорает 0,27 г угля, для чего требуется 510 см³ CO₂, или 20% всего пропускаемого количества CO₂. Из приведенных данных видно, что в случае самых больших скоростей сгорания весь уголь активируется практически равномерно.

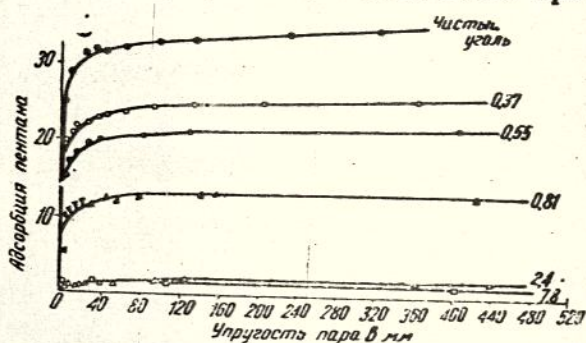


Рис. 2. Изотермы адсорбции пентана образцом угля, активированного до обгара в 50% при различных содержаниях калия. Числа на кривых обозначают количество калия, введенного в уголь перед активацией

Описанным способом были проактивированы все угли, содержащие калий в количествах, указанных в табл. 1, до обгара в среднем около 50%. Получение активных углей с одним и тем же обгаром очень затруднительно, особенно с образцами углей, содержащими различные количества калия и обладающими различными скоростями сгорания. Ввиду этого мы сравниваем угли, имеющие обгар в пределах от 47 до 52%.

В табл. 2 и на рис. 2 даны продолжительность активации и количества адсорбированного пентана при 200 мм давления и 25° С. Взятые нами величины адсорбции при 200 мм являются практически предельными, так как дальнейшее увеличение давления не оказывает значительного влияния на величину адсорбции. Следует отметить, что при всех величинах давления паров пентана, при которых производилось сравнение адсорбции различными образцами углей, зависимость между содержанием калия и адсорбционной способностью после активации сохраняет тот же характер.

Табл. 2 и рис. 2 и 3 показывают, что адсорбция падает линейно с повышением количества калия, вводимого в уголь перед активацией. При содержании калия около 1,4% уголь практически перестает активироваться.

Это снижение степени активированности угля, содержащего калий, может быть вызвано несколькими причинами. Во-первых, можно предположить, что уголь, содержащий калий, обладает легкой способностью графитироваться вследствие увеличения подвижности

углеродных атомов аналогично тому, как некоторые добавки увеличивают скорость кристаллизации углерода при искусственном получении графита по способу Эчисона¹⁶.

ТАБЛИЦА 2

Содержание калия в %	Время активации	Обгар в %	Адсорбция паров пентана при 200 мм давления в % по весу
0,00	5ч. 55'	46,4	36,4
0,37	5ч. 25'	46,8	25,7
0,55	4ч. 50'	48,1	21,7
0,81	1ч. 45'	50,4	13,3
2,4	33'	52,2	2,0
7,8	31'	50,0	1,5

В таком случае в процессе активации угля должна была бы непрерывно происходить графитизация углей, что снижало бы их адсорбционную способность. Для проверки этого предположения мы обрабатывали уголь с обгаром в 61% парами калия при температуре угля 500°C и калия в 400°C в течение 5 час., после чего уголь был

прогрет в вакууме при 900°C в течение 2 час.

Как показали измерения, при этом уголь не изменил своей адсорбционной способности при всех упругостях паров пентана. Следует отметить, что ожидать более легкой графитации угля от введения в него калия было трудно. Атомы

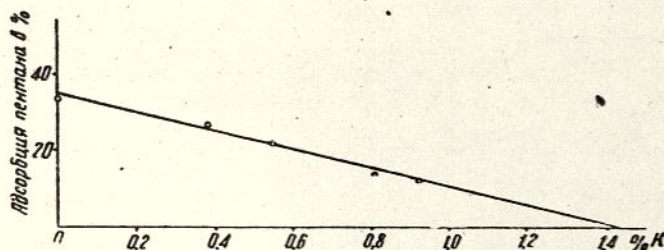


Рис. 3. Адсорбция пентана при 200 мм давления углем, активированным в зависимости от количества калия, введенного в уголь перед активацией

калия, как показал Фреденгаген², располагаются между пластинками в кристалликах графита, не нарушая гомеоплярные связи атомов углерода, обладающих наибольшей прочностью, так что подвижность углеродных атомов не должна при этом значительно возрастать.

Во-вторых, возможно, что поглощенный углем калий во время процесса активации диффундирует к поверхности угля и отлагается на ней в виде карбонатов, которые и вызывают снижение адсорбционной способности, покрывая часть поверхности. Это предположение вообще мало вероятно, так как количество вводимого нами в уголь калия очень мало и не может занять значительной части поверхности угля. Тем не менее мы определили адсорбцию пентана углем, активированным в присутствии калия, и того же образца после удаления калия кипячением в воде.

Адсорбция пентана исходным неактивированным углем, прокаленным при 900° в вакууме, достигает 2,4%. Уголь же, активированный в присутствии 7,8% калия и затем очищенный от последнего кипячением в слабой соляной кислоте, адсорбирует 3,3% пентана.

Отсюда следует, что присутствие калия или его солей на поверхности угля не являлось причиной низкой его активности, и последнюю следует приписать неблагоприятным условиям активации, создаваемым наличием калия в угле.

Третье и наиболее вероятное объяснение отрицательного действия калия на активацию угля заключается в увеличении скорости сгорания по мере увеличения количества введенного калия, как это видно из табл. 2.

Влияние скорости сгорания угля на активность конечного продукта можно объяснить двояко: во-первых, при увеличении скорости сгорания угля каждая частица угля подвергается действию окисляющего газа тем равномернее во всей своей массе, чем медленнее протекает процесс сгорания. При очень быстром сгорании окисляющие газы не успевают продиффундировать внутрь частицы, что ведет к обгару, не сопровождающемуся активацией.

Во-вторых, понижение степени активации угля в присутствии калия может быть объяснено теми же причинами, что и уменьшение активности угля при действии на него озона¹⁷. Как показали опыты нашей лаборатории, чистый графит горит в присутствии калия значительно быстрее, чем без калия. Следовательно, действие калия на скорость сгорания чистого углерода несомненно. Мы не имеем в настоящее время данных, позволяющих судить о действии калия на увеличение скорости сгорания углеводородных примесей в угле. Мы можем, однако, допустить, что скорость сгорания чистого углерода в присутствии калия возрастает значительно сильнее, чем скорость сгорания углеводородов.

Если это допущение верно, то в присутствии калия сгорание угля идет, главным образом, за счет чистого углерода без удаления в значительной степени углеводородных примесей. В таком случае сгорание угля в присутствии калия аналогично сгоранию угля в атмосфере озона, который, как показали наши опыты, реагирует почти исключительно с чистым углеродом.

Последнее объяснение представляется нам наиболее вероятным, так как оно целиком укладывается в общую схему активации, на которой мы остановились в результате наших работ с активным углем.

В дополнение мы провели несколько опытов активации угля, обработанного парами натрия, в тех же условиях, в которых производилась обработка парами калия. Пары натрия не поглощаются углем и поэтому, как и следовало ожидать, не оказывают сколько-нибудь заметного действия на процесс активации. Активированный после обработки натрием уголь обладает точно такой же адсорбционной способностью, как и активированный без предварительной обработки.

После того, как было доказано отрицательное действие металлического калия, естественно было предположить, что положительное действие солей калия, вводимых в уголь перед активацией, основывается на взаимодействии их с углеродом или продуктами неполной карбонизации органических соединений. Для проверки этого предположения были поставлены опыты с чистым сахарным углем, в который перед активацией вводился карбонат калия, после чего уголь активировался обычным путем. Определение адсорбции показало, что уголь, активированный в присутствии карбоната калия до обгара 60%, поглощает до 30% пентана, в то время как чистый уголь при

том же обгаре поглощает около 50% пентана. Следовательно, введение карбоната в чистый уголь перед активацией также снижает активность конечного продукта. Оставалось еще предположить, что в присутствии карбоната калия процесс карбонизации протекает более благоприятно в отношении структуры образующегося угля, который при дальнейшей активации дает более развитую внутреннюю поверхность. Для проверки этого предположения был приготовлен уголь из сахарозы, в которую перед карбонизацией вводился карбонат калия с расчетом на 0,92% K в исходном угле, после чего уголь активировался обычным способом до обгара в 50%. Адсорбция пентана образцами угля, обработанного калием, достигает 17%,

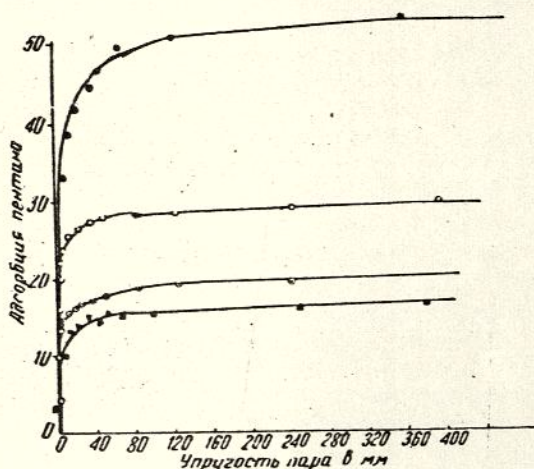


Рис. 4. Изотермы адсорбции угля, активированного до обгара в 10% в присутствии солей калия

- — уголь, активированный без добавок.
- — уголь, активированный в присутствии 0,51% калия, введенного перед активацией в виде поташа,
- ▲ — уголь, активированный при содержании калия, введенного в сахар перед карбонизацией в виде поташа,
- ⊙ — уголь, активированный при содержании 0,55% K, введенного перед активацией в виде металлического калия

в то время как уголь, активированный без примесей, адсорбирует до 40% пентана (рис. 4). Следовательно, и последнее предположение о благоприятном действии карбоната калия на карбонизацию органического соединения не оправдывается. Из всего приведенного материала следует, что введение в беззольный сахарный уголь как металлического калия, так и его карбоната, независимо от того, вводился ли последний в сахар перед его карбонизацией или в уголь, очень заметно понижает способность угля активироваться. Тем не менее совершенно несомненно благоприятное действие солей калия на активацию углей, полученных из торфа и древесины, как упоминалось в начале этой статьи. Надо полагать, что механизм активации угля в углекислоте не зависит от типа органического соединения, служившего исходным материалом для получения угля, и что разница в действии солей калия относится к стадии карбонизации органического соединения, которая может иметь очень различный характер для разных веществ. Примером могут служить угли, полученные Берлем¹ из калиевых солей различных органических кислот. Во всех случаях Берль получал при карбонизации калиевых соединений без доступа воздуха более активные угли, чем при карбонизации соответствующих соединений натрия. Однако возрастание активности угля при переходе от натриевых соединений к калиевым очень различно. Так, уголь из ализарина калия имеет активность 837, в то время как ализарин натрия имеет активность 223*. Следовательно, при переходе от натриевого к калиевому соединению активность возрастает на 270%.

* Активность выражена в мг метиленовой сини, адсорбированной 1 г угля.

Карбонизация же формиата калия и формиата натрия дает уголь с активностями 300 и 223. Таким образом активность в первом случае выше, чем во втором, на 34%. Из этого примера видно, что калий может оказывать неодинаковое действие на разложение различных органических соединений.

Возможно, что действие солей калия на активацию различных углей зависит еще и от тех примесей, которые были в исходном угле. В древесине и особенно в торфе содержится большое количество различных примесей, которые, взаимодействуя с вводимыми добавками калия, могут давать новые вещества, так или иначе влияющие на активацию угля. Этот вопрос может быть разрешен, с одной стороны, путем изучения влияния солей калия на карбонизацию различных органических соединений с последующей активацией полученных углей, а, с другой стороны, путем изучения совместного действия солей калия и зольных элементов, встречающихся в торфе, древесине и др. на процесс активации угля.

Выводы

1. Угли, содержащие металлический калий, после активации в атмосфере углекислоты обладают тем меньшей адсорбционной способностью, чем больше калия было введено в уголь перед активацией.

Адсорбционная способность угля линейно падает в зависимости от количества калия, введенного в уголь перед активацией, приближаясь к адсорбционной способности исходного неактивированного угля.

2. Введение карбоната калия как в сахарозу перед ее карбонизацией, так и в уголь значительно снижает способность угля активироваться при сгорании в углекислоте.

3. Снижение адсорбционной способности активированного угля, содержащего калий и его соли, вызывается увеличением скорости сгорания угля, что ведет к обгоранию внешней поверхности частиц, препятствуя диффузии активирующего газа внутрь частицы.

Москва,

Физико-химический институт им. Карпова.
Отдел поверхностных явлений.

Поступило в редакцию
15 августа 1935 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. E. Berl u. Berhardt, Z. angew. Chem. 43, 330, 1930.
2. K. Fredenhagen u. H. Suck, Z. anorg. u. allg. Chem. 178, 353, 1929.
3. K. Fredenhagen u. G. Gadenbach, Z. anorg. u. allg. Chem. 158, 249, 1926.
4. Schleede u. M. Wellmann, Z. physik. Chem. (B) 18, 1, 1932.
5. U. Hoffmann, Ber., 65, 1821, 1932.
6. A. B. Ray, J. chem. Metall. Engrs. 28, 981, 1923.
7. Lowry a. Hulett, J. Am. chem. Soc. 46, 825, 1924.
8. B. Bruns, M. Maximowa u. E. Pos. Koll. Z. 63, 286—291, 1933.
9. B. Bruns u. O. Zarubina, Koll. Z. 64, 279, 1933.
10. M. Polanyi, Trans. Farad. Soc. 28, 316, 1932.
11. H. U. Hofman Z. phys. Chem. (A), 164, 82, 1932.
12. Berl u. Reinhardt, Z. physik. Chem. (A), 166, 81, 1933.
13. A. Bach u. I. Levitin, Koll. Z. 44, 22, 1933.
14. B. Bruns u. A. Frumkin, Z. physik. Chem. (A) 141, 141, 1929.
15. Н. Бах и Э. Золотаревская, Журнал физич. химии, 7, 1936.
16. E. G. Acheson, J. Frankl. Inst., 1899, pp. 475—476.
17. Б. Брунс, Е. Козлова и М. Максимова, Журнал физич. химии, 6, 977, 1935.