

АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА УГЛЕЙ ДРЕВЕСИНЫ ХВОЙНЫХ  
И ЛИСТВЕННЫХ ПОРОД, ПРОИЗРАСТАЮЩИХ В КАРЕЛИИ

Р. К. ВИТОЛЬ, К. А. ИОЙЛЕВА, Г. А. СТЕПАНОВА

Петрозаводский государственный университет

И. Л. ЛАПИДЕС

Институт леса Карельского филиала АН СССР

В леспромхозах и на деревообрабатывающих предприятиях Карелии накапливается большое количество коры, сучьев, опилок и других древесных отходов. Наряду с прочими видами использования этих отходов значительный интерес представляет получение из них древесного угля, который может служить адсорбентом [4].

Адсорбционные свойства древесных углей определяются, в основном, их пористой структурой. Для изучения структуры углей, полученных из древесины сосны, березы и ели, произрастающих в Карелии, исследовалась адсорбция паров воды на этих углях; при этом были выяснены некоторые возможности улучшения их адсорбционных свойств.

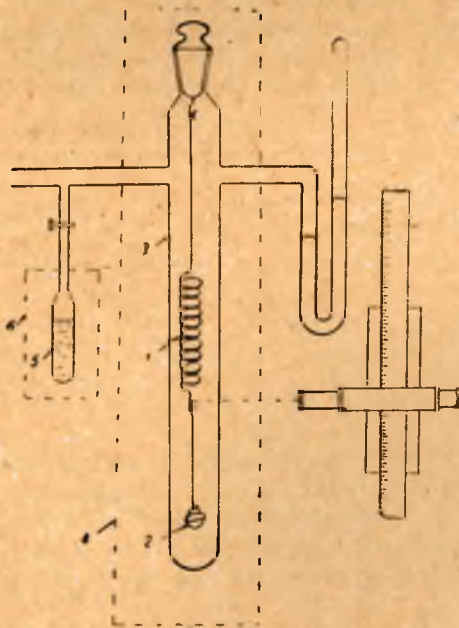


Рис. 1. Схема установки для измерения адсорбции водяного пара на углях.

Для получения изотерм адсорбции применялся весовой метод измерения количества адсорбированного пара (рис. 1). Были использованы кварцевые пружинные весы 1 с чувствительностью 17 мг/мм в интервале нагрузок от 50 до 700 мг и катетометр для регистрации увеличения веса. Точность отсчета по катетометру  $\pm 0,01$  мм. Исследуемый уголь 2 эвакуировался в вакуумной стеклянной гильзе 3, помещенной в термостат 4 с точностью термостатирования  $\pm 0,5^\circ\text{C}$ .

Для создания необходимого вакуума использовались насосы: ротационный масляный и двухступенчатый парортутный, позволяющие получать вакуум  $10^{-4}$  мм ртутного столба. Давление водяных паров измерялось U-манометром, задавалось определенной температурой воды в ампулке 5, помещенной в термостат 6 с автоматической регулировкой температуры с точностью  $\pm 0,1^\circ$ , в интервале от  $+3$  до  $+30^\circ$ . Низкие температуры от  $-21$  до  $+3^\circ$  получали смешением льда с солью в различных весовых соотношениях. Термостатирование в этом случае осуществлялось с помощью сосуда Дьюара с точностью  $\pm 1^\circ$ .

Адсорбенты получали сжиганием древесины соответствующей породы в печи под тягой. Образовавшиеся угли размельчали, просеивали и выбирали определенную, обычно самую мелкую, фракцию. Подсчет удельной поверхности впоследствии показал, что внешняя поверхность частиц составляет небольшую долю (1%) от внутренней поверхности пор. Выбранную для измерений порцию угля в стеклянной ампуле прокаливали при  $T = 500^\circ$  в течение 6 ч при откачке ручным насосом.

Перед измерениями уголь тщательно откачивался до давления  $10^{-4}$  мм ртутного столба и выдерживался под вакуумом в течение 6 ч до первого пуска пара. Было установлено, что адсорбционное равновесие наступает через 8—10 мин после впуска водяных паров к адсорбенту, поэтому очередной отсчет производился через 15—20 мин после впуска.

Примененная методика позволяла производить измерения с различной степенью точности для разных участков изотерм: меньшей для начальных участков и большей для конечных. Максимальная ошибка не превышала 10%.

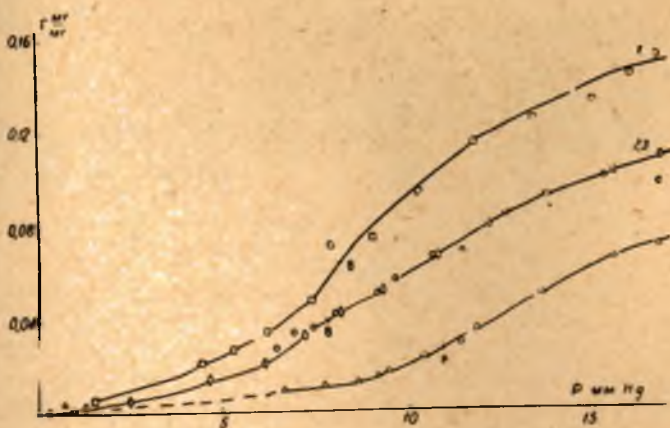


Рис. 2. Изотермы адсорбции водяного пара при  $T = 19,5^\circ$  на углях из березы (1), сосны (2), сосновой коры (3) и ели (4).

$\Gamma$  — удельная адсорбция;  $P$  — давление водяного пара над поверхностью адсорбента.



Были сняты изотермы на углях из березы, сосны, ели и сосновой коры при различных температурах (7,5°; 19,5°; 32°). На рис. 2 приведены графики изотерм при  $T=19,5^\circ$ .

Из изотерм видно, что характер адсорбции паров воды на изученных углях одинаков. Все изотермы относятся к одному типу по классификации Брунауэра [1]. Исходя из теории полимолекулярной адсорбции [1], можно объяснить такой ход изотерм следующим образом: при очень малых давлениях условия адсорбции для первых небольших количеств пара одинаковы и изотерма имеет линейный участок. При увеличении давления изотерма становится вогнутой относительно оси Р. Это объясняется малыми силами взаимодействия молекул воды с молекулами угля. С ростом давления проникновение молекул воды облегчается полярным притяжением уже адсорбированных молекул. Это меняет знак кривизны. Выпуклый участок соответствует капиллярной конденсации и заполнению все более крупных пор.

На каждой кривой можно наметить точку перегиба, где изотерма меняет знак кривизны (В на рис. 2). Эта точка соответствует заполнению поверхности адсорбента монослоем. По количеству пара ( $\Gamma_m$ ), необходимого для заполнения поверхности угля слоем в одну молекулу, легко рассчитать поверхность адсорбента (S) по формуле:

$$\omega \frac{\Gamma_m}{\mu} N = S$$

где  $\omega = 10,51 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$  — «посадочная площадка» одной молекулы воды, определенная из ее линейных размеров [1],

$N = 6,02 \cdot 10^{23}$  — число Авогадро,

$\mu = 18$  — молекулярный вес воды.

Результаты расчета приведены в табл. 1.

Таблица 1

Адсорбционные характеристики углей

Адсорбент	$\Gamma_m \frac{\text{мг}}{\text{мг}}$	$S \frac{\text{м}^2}{\text{г}}$	$V_s \frac{\text{см}^3}{\text{г}}$
Березовый уголь	0,080	282	18,3
Еловый уголь	0,033	120	9
Сосновый уголь	0,050	176	13
Уголь сосновой коры	0,050	176	13

По изотермам можно определить величину адсорбции ( $\Gamma_s$ ) при давлении насыщающих паров ( $P_s$ ). Это позволит рассчитать полный объем пор адсорбента ( $V_s$ ) при предположении, что плотность воды в адсорбционной фазе равна плотности воды в жидкой фазе ( $\delta$ ): при

$$T = 19,5^\circ \text{ и } \delta = 0,9983 \frac{\text{г}}{\text{см}^3}$$

$$V_s = \frac{\Gamma_s}{\delta}$$

Значения  $V_s$  приведены в табл. 1. Предельный сорбционный объем дает только суммарный объем пор 1 г адсорбента, но никак не отражает его пористую структуру.

Структура пор — одна из важнейших характеристик адсорбента. Она определяет характер моно- и полимолекулярной адсорбции. Поры могут быть классифицированы как макро-переходные и микропоры. По Радушкевичу [5] микропоры имеют размеры порядка 10—20 Å, макропоры — 60 Å и более.

Адсорбционный потенциал ( $\epsilon_i$ ) в микропорах больше, чем в макропорах, поэтому микропоры заполняются в первую очередь.

Структурной характеристикой адсорбента может служить кривая распределения пор по объемам. Она же должна быть характеристической для данного вида адсорбента.

Различают угли двух структурных типов [2]. Первый характеризуется наличием однородных мелких пор с повышенным адсорбционным потенциалом  $\epsilon_i$ . Уравнение характеристической кривой для I типа имеет следующий вид:

$$V = V_s e^{-\kappa \epsilon^2},$$

где  $\kappa$  — константа,

$V$  — объем воды, адсорбированной при давлении  $P$ ,

$V_s$  — предельный сорбционный объем.

Ко II структурному типу относятся угли с более широкими переходными порами. Уравнение характеристической кривой для II типа таково:

$$V = V_s e^{-m\epsilon},$$

где  $m$  — константа. Активирование углей, увеличение степени обгара переводит их из I структурного типа во II.

Уравнения характеристических кривых можно записать в другом виде, заменяя

$$V = \frac{\Gamma}{b}, \quad V_s = \frac{\Gamma_s}{b}, \quad \epsilon = RT \ln \frac{P_s}{P}$$

и логарифмируя, получим:

$$\lg \Gamma = C - D \left( \lg \frac{P_s}{P} \right)^2 \quad \text{— для I типа,}$$

$$\lg \Gamma = M - N \lg \frac{P_s}{P} \quad \text{— для II типа,}$$

где  $C, D, M, N$  — константы. Значит уголь относится к I структурному типу, если график изотермы адсорбции в координатах

$$\lg \Gamma, \quad \left( \lg \frac{P_s}{P} \right)^2 \quad \text{— прямая.}$$

Для II структурного типа прямолинейная зависимость должна получиться в координатах  $\lg \Gamma, \lg \frac{P_s}{P}$ . На рис. 3 показаны результаты применения теории Дубинина и Радушкевича к экспериментальным данным.



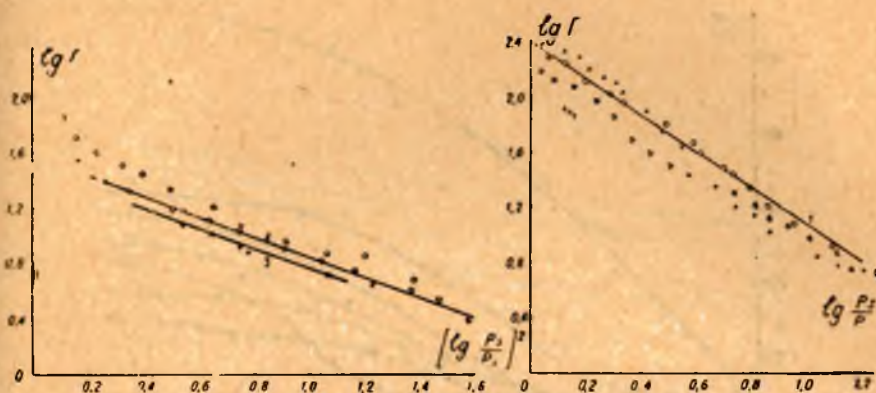


Рис. 3. Характеристические кривые для углей из сосны и сосновой коры (1), ели (2) и березы (3).

На рисунках видно, что угли из сосны и сосновой коры относятся ко II структурному типу, из березы и ели — к I. Следовательно, уголь сосны и сосновой коры широкопористый и активация, вероятно, не изменит существенно его адсорбционную способность, если он не имеет микропор, заполненных смолами.

Более перспективным в этом отношении представляется еловый уголь как адсорбент I структурного типа.

В обычном древесном угле капилляры и мелкие поры загрязнены смолистыми продуктами разложения древесины, углеводородами, золами. При удалении этих загрязнений адсорбционная способность углей повышается.

В большинстве случаев активирование производится обработкой первичного угля водяным паром или двуокисью углерода при высокой температуре. При этом происходит окисление не только смолистых веществ и углеводородов, но и самого угля, в результате чего стенки становятся тоньше, поры больше.

Для улучшения адсорбционной способности угля из ели мы активировали его водяным паром. Процесс активации угля заключался в прокаливании его при определенной температуре под вакуумом, создаваемым водоструйным насосом, в обработке перегретым водяным паром с последующим высушиванием.

Еловый уголь при прокаливании помещался в ампулу, которая соединялась с водоструйным насосом. При обработке водяным паром уголь заключали в стеклянную трубку, подсоединенную к сухопарнику.

Для выяснения влияния температуры прокаливании угля на его адсорбционную способность порции угля прокаливались при температурах 600, 500, 400, 300°. Затем каждый из полученных образцов в течение 2 ч обрабатывался парами воды при температуре 300° с последующей просушкой в течение часа при 500° под вакуумом, создаваемым водоструйным насосом.

В одном из опытов через уголь, прокаленный при 300°, пары воды пропускались в течение 5 ч.

Шестой образец был проактивирован по методу Дубинина [3]. Порцию угля заливали азотной кислотой, через сутки смесь кипятили

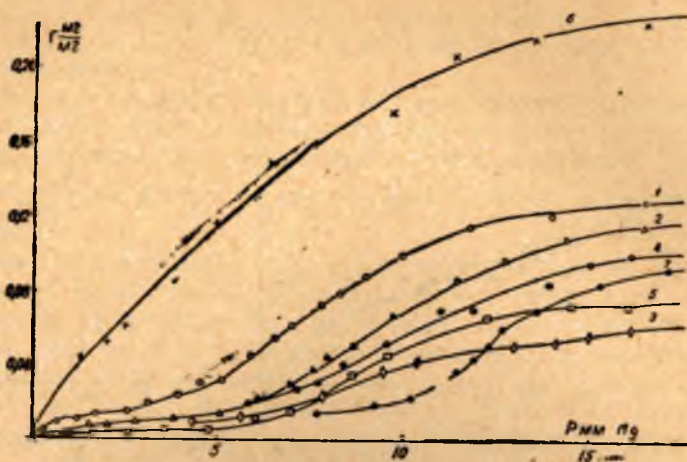


Рис. 4. Изотермы адсорбции водяного пара при  $T=20^{\circ}$  на углях из ели, полученных различными способами активации

в течение часа. Затем уголь, промытый дистиллированной водой, сушился при температуре  $200^{\circ}$ . На полученных адсорбентах были сняты изотермы адсорбции паров воды при температуре  $20^{\circ}$  (рис. 4).

По изотермам была определена удельная поверхность образцов —  $S \frac{\text{м}^2}{\text{г}}$  (табл. 2).

Таблица 2

Зависимость удельной поверхности елового угля от способа активации

Номер обр.	Способ активации	$S \left( \frac{\text{м}^2}{\text{г}} \right)$
1	прокалка при $300^{\circ}$ и двухчасовая обработка паром	250
2	прокалка при $300^{\circ}$ и пятичасовая обработка паром	190
3	прокалка при $400^{\circ}$ и двухчасовая обработка паром	90
4	прокалка при $500^{\circ}$ и двухчасовая обработка паром	180
5	прокалка при $600^{\circ}$ и двухчасовая обработка паром	140
6	активация по методу Дубинина	400
7	без активации	120

Сравнение изотерм адсорбции на углях различной обработки показывает, что действие азотной кислоты значительно увеличивает адсорбционную способность угля. Из углей, подверженных термической обработке и действию паров воды, наилучшими адсорбционными свойствами обладает образец, прокаленный при температуре  $300^{\circ}$ . Увеличение продолжительности обработки такого образца парами воды до 5 ч понизило его адсорбционную способность. Остальные способы обработки почти не улучшили адсорбент (прокаливание при  $500^{\circ}$ ) или даже отрицательно повлияли на его свойства (прокаливание при  $400-600^{\circ}$ ).



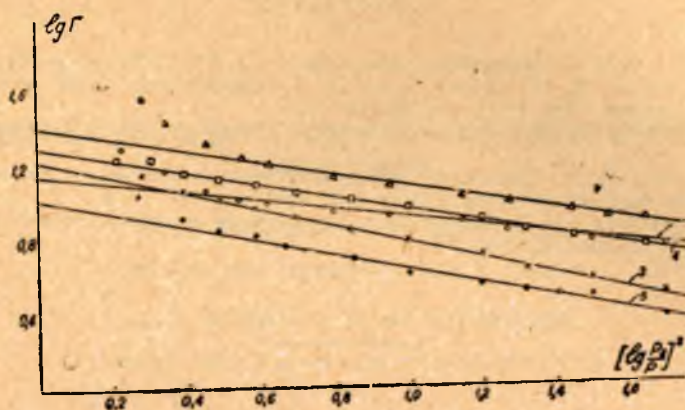


Рис. 5. Характеристические кривые для углей из ели, полученных различными способами активации (см. табл. 2).

На рис. 5 представлена зависимость  $\lg \Gamma$  от  $(\lg \frac{P_s}{P})^2$  для определения структурного типа углей.

Из графиков видно, что все проактивированные образцы углей, за исключением обработанного по методу Дубинина, относятся к I структурному типу, т. е. представляют собой монодисперсные узкопористые адсорбенты. Обработка азотной кислотой переводит еловый уголь во II структурный тип, т. е. превращает его в широкопористый.

Весьма вероятно, что повышение температуры прокаливания может повысить адсорбционные свойства углей только после длительной обработки паром при температуре более  $300^\circ$ .

Прокаливание елового угля  $T=300^\circ$  с последующей обработкой парами воды той же температуры дает адсорбент, почти не уступающий по свойствам березовому углю.

### ВЫВОДЫ

1. Изучена адсорбция паров воды на углях из древесины березы, ели и сосны, произрастающих в Карелии.

2. Березовый и еловый угли имеют однородную узкопористую структуру, а уголь из сосны и сосновой коры — неоднородную широкопористую структуру.

3. Низкотемпературное прокаливание елового угля с последующей обработкой водяным паром ( $300^\circ$ ) значительно увеличивает его удельную поверхность, не изменяя структуры пор.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Брунауэр С. Адсорбция газов и паров, т. I. М., Изд-во иностр. лит., 1948.
  2. Дубинин М. М., Заверина Е. Д. Структурные типы активных углей. «Журн. физ. химии», 1949, т. 23, вып. 10, стр. 1129.
  3. Карякин Ю. В. Чистые химические реактивы. М., Госхимиздат, 1947, стр. 521.
  4. Козлов В. Н. Древесный уголь, его свойства и области применения. «Тр. Ин-та лесохоз. проблем АН Латв. ССР», т. 16. 1958, стр. 7.
  5. Радушкевич Л. В. Сорбция и структура активных углей. «Журн. физ. химии», 1949, т. 23, вып. 12, стр. 1410.
-