

УДК 543.544.33

МЕТОДИКА ОЦЕНКИ КАЧЕСТВА
УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТОВ

Н.В. Мокрова

ГОУ ВПО «Московский государственный университет инженерной экологии»;
natali_ym@mail.ru

Представлена членом редколлегии профессором В.И. Коноваловым

Ключевые слова и фразы: активированный уголь; газохроматографический метод; параметры микропористой структуры; теплота адсорбции.

Аннотация: Предложена методика расчета параметров микропористой структуры активированных углей с использованием газовой хроматографии. Обосновано применение линейных регрессионных зависимостей, позволяющих рассчитать характеристическую энергию адсорбции и предельный объем адсорбционного пространства, отождествляемый с объемом микропор как функции изостерической теплоты адсорбции.

Обозначения

A – дифференциальная мольная работа адсорбции, кДж/моль;	R – газовая постоянная, кДж/(моль·К);
a_0, a_1 – числовые коэффициенты;	ΔS – дифференциальная мольная энтропия адсорбции, кДж/(моль·К);
C_a, C – концентрации вещества в адсорбированном состоянии и адсорбата в газовой фазе, мг/см ³ ;	T – температура, К;
E_0 – характеристическая энергия адсорбции, кДж/моль;	t_R, t_0 – время удерживания контрольного газа и газа метки, мин;
ΔG – изменение свободной энергии Гиббса, кДж/моль;	V_R' – исправленный объем удерживания, см ³ ;
ΔH – энтальпия, кДж/моль;	V_m – удельный удерживаемый объем, см ³ /г;
m – масса адсорбента, г;	W_0 – предельный объем адсорбционного пространства, см ³ /г;
Q_a – изостерическая теплота адсорбции, кДж/моль;	Γ – константа равновесия Генри;
	ω – объемная скорость потока газа-носителя, см ³ /мин.

Возрастающая роль активированных углей в экологических целях определяет задачи их производства и широкого использования. Все сорбенты, применяемые в современной технике, независимо от их химического состава принято разделять на непористые и пористые. Пористые адсорбенты имеют несколько разновидностей пор, находящихся в широком интервале геометрических параметров и играющих различную роль в процессе поглощения.

Углеродные микропористые адсорбенты отличаются от других материалов наличием развитой системы пор, классифицированной М.М. Дубининым. Предложенная модель пористой структуры углеродных адсорбентов дает представление об идеализированной структуре пор [1, 3]. Под микропорами понимают области пространства в твердом теле, соизмеримые по размерам с поглощаемыми молекулами, которые последовательно заполняют адсорбционное пространство. Микропоры и супермикропоры являются адсорбирующими вследствие колоссальной геометрической поверхности, и играют определяющую роль при поглощении газов и паров. Значение геометрической поверхности пор может достигать 15–55 % от теоретически возможного значения, полученного для гипотетической модели чистого ароматического углерода.

Основным геометрическим параметром, характеризующим микропористый адсорбент, наряду с размерами микропор, становится объем пор. Качественные характеристики промышленных углеродных адсорбентов – предельный объем адсорбционного пространства микропор и характеристическая энергия адсорбции, напрямую зависят от параметров микропористой структуры [1]. На данные характеристики оказывают влияние исходные характеристики углеродсодержащего сырья и условия проведения процессов карбонизации и активации [4].

Наряду с калориметрическим методом исследования теплот и энтропий адсорбции большую популярность завоевал газохроматографический метод определения этих термодинамических величин. С использованием газовой хроматографии [5] исследована зависимость теплоты и энтропии адсорбции и параметров удерживания от физико-химических параметров микропористой структуры – характеристической энергии адсорбции E_0 и предельного объема адсорбционного пространства W_0 . Для газоадсорбционной хроматографии существует равновесная область идеальной хроматографии, в которой изотерма сорбции начинается линейным участком (узкие симметричные пики на хроматограмме). Наклон этой прямой выражает константу равновесия Генри

$$\Gamma = \frac{dC_a}{dC} = \frac{\omega}{m}(t_R - t_0) = \frac{V'_R}{m} = V_m. \quad (1)$$

Коэффициент адсорбции Генри – термодинамическая константа фазового равновесия, и изменение свободной энергии Гиббса G

$$-\Delta G = RT \lg \Gamma; \quad -\Delta G = T\Delta S - \Delta H. \quad (2)$$

Если энтальпия и теплота адсорбции рассчитаны на 1 моль адсорбата, то $-\Delta H = Q_a$. Величины ΔH и ΔS практически не зависят от температуры, $\lg \Gamma$ является линейной функцией обратной температуры, по угловому коэффициенту которой, учитывая (1), находим изостерическую теплоту адсорбции для области равновесной идеальной хроматографии

$$Q_a = 2,3R \frac{\Delta \lg V_m}{\Delta T^{-1}}. \quad (3)$$

По предложенной методике на партии активных углей рассчитаны изостерические теплоты адсорбции метана, криптона и тетрафторметана на исследуемых адсорбентах. Для сравнения приведены значения параметров микропористой структуры объектов исследования E_0 и W_0 термического уравнения адсорбции Дубинина–Радушкевича [1] адсорбционно-вакуумным методом (табл. 1). Уста-

Таблица 1

Основные характеристики активных углей

№ опыта	Адсорбционно-вакуумная установка		Газохроматографические данные		
	E_0 , кДж/моль	W_0 , см ³ /г	Q_a , кДж/моль	E_0 , кДж/моль	W_0 , см ³ /г
1	18,68	0,27	20,90	18,66	0,28
10	19,87	0,25	21,43	19,94	0,28
20	18,59	0,30	20,89	18,63	0,29
30	16,93	0,31	20,10	16,72	0,31
40	19,15	0,25	21,15	19,26	0,26
50	20,30	0,28	21,68	20,55	0,26
60	19,15	0,26	21,15	19,60	0,25
70	19,25	0,27	21,20	19,38	0,26

новлено, что в относительно нешироком интервале температур при фиксированных значениях заполнения колонки, температуры опыта и параметра уравнения Дубинина–Радушкевича характеристическая энергия адсорбции линейно зависит от изостерической теплоты абсорбции

$$E_0 = a_0 + a_1 Q_a. \quad (4)$$

Для определения вида зависимости между физико-химическими параметрами контрольных газов и предельным объемом адсорбционного пространства с учетом формулы (2) приведем основное уравнение термодинамики адсорбционного процесса

$$-\Delta G = Q_a + T\Delta S. \quad (5)$$

В качестве стандартного состояния хроматографируемых газов принято состояние газов при нормальном давлении $9,8 \cdot 10^4$ Па и температуре 298 К. Предельный объем адсорбционного пространства приблизительно равен объему микропор [2]. Удельный удерживаемый объем представим как объем газа, поглощенный единицей массы адсорбента при равновесном давлении. В процессе адсорбции газ, занимавший объем V_m в газовой фазе, переходит в объем микропор, где удерживается в сжатом состоянии за счет действия адсорбционных сил. С учетом термодинамического характера теории объемного заполнения пор дифференциальная мольная работа адсорбции является основной термодинамической характеристикой, равной изменению свободной энергии Гиббса. Предельный объем адсорбционного пространства будем отождествлять с объемом микропор, тогда

$$A = -\Delta G = RT \ln \frac{V_{m,298}}{W_0}. \quad (6)$$

$$\text{Из уравнений (5) и (6) } \ln \frac{V_{m,298}}{W_0} = \frac{Q_a}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \text{ или } \lg \frac{V_{m,298}}{W_0} = \frac{Q_a}{2,3RT} + \frac{\Delta S}{2,3R}.$$

С учетом, что изостерическая теплота адсорбции – функция удельного удерживаемого объема и обратной температуры (3), и линейной зависимости ΔS от Q_a следует существование зависимости

$$\lg \frac{V_{m,298}}{W_0} = a_0 + a_1 Q_a. \quad (7)$$

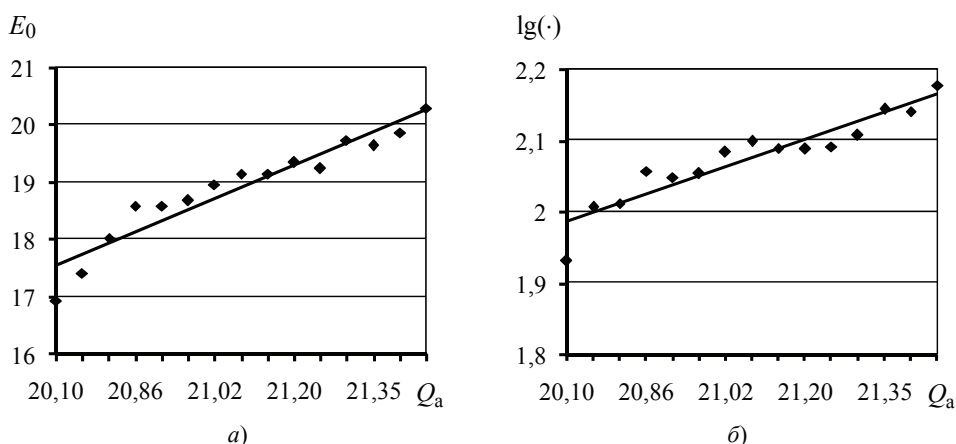


Рис. 1. Графики зависимости характеристической энергии адсорбции (а) и логарифма абсолютного удерживаемого объема (б) от изостерической теплоты адсорбции

Расчетные зависимости для 120 образцов активных углей получены на основе метода наименьших квадратов. Проанализированы физико-химические характеристики активных углей марок АГ-3 и АГ-5 валового выпуска, обобщение результатов исследований проиллюстрировано на рис. 1.

Для нахождения характеристической энергии адсорбции и предельного объема адсорбционного пространства достаточно определить дифференциальную изостерическую теплоту адсорбции данного адсорбата на исследуемом адсорбенте зависимости (4) и (7). Результатами регрессионного анализа стали зависимости:

$$E_0 = -31,93 + 2,42Q_a; \quad \lg \frac{V_{m,298}}{W_0} = -1,12 + 0,15Q_a.$$

Таким образом, для определения параметров микропористой структуры обосновано применение газо-импульсной хроматографии. Предпочтение этому методу отдано в силу возможности его использования для экспресс-анализа качества промышленных активных углей и катализаторов на их основе, при погрешности 2–4 %. Получены результаты, позволяющие рассчитать характеристическую энергию адсорбции и предельный объем адсорбционного пространства, отождествляемый с объемом микропор, как линейные регрессионные зависимости.

Список литературы

1. Дубинин, М.М. Адсорбция и пористость : учеб. пособие / М.М. Дубинин. – М. : Изд-во ВАХЗ, 1972. – 172 с.
2. Дубинин, М.М. Углеродные адсорбенты и пористость / М.М. Дубинин, В.А. Астахов // Изв. АН СССР. Сер. Химия. – 1971. – № 1. – С. 5–11.
3. Дубинин, М.М. Новое в области адсорбции паров микропористыми адсорбентами / М.М. Дубинин // Журн. физ. химии. – 1987. – Т. 61, № 5. – С. 1301–1305.
4. Мокрова, Н.В. Формирование оптимальной структуры пор активированных углей / Н.В. Мокрова // Хим. технология. – 2008. – № 5. – С. 221–225.
5. Физико-химическое применение газовой хроматографии / К.И. Сакодынский [и др.]. – М. : Химия, 1973. – 254 с.

Technique of Quality Evaluation of Carbon Adsorbents

N.V. Mokrova

*Moscow State university of Engineering Ecology;
natali_ym@mail.ru*

Key words and phrases: absorbent carbon; adsorption heat; gas chromatographic analysis; micro-porous structure parameters.

Abstract: The paper presents a unique technique of calculation of parameters of micro-porous structure using gas chromatography. It substantiates the application of linear regression dependencies enabling to calculate the characteristic energy of adsorption and specific volume of adsorption space identifiable with volume.

Methodik der Einschätzung der Qualität der Kohlenstoffadsorbens

Zusammenfassung: Es ist die Methodik der Berechnung der Parameter der feinporigen Struktur der A-Kohlen mit der Benutzung der Gaschromatographie vorgeschlagen. Es ist die Benutzung der linearen Regressionsabhängigkeiten, die die Charakteristienenergie des Adsorbens und das Grenzvolumen des Adsorbensraumes zu berechnen erlaubt, begründet.

Méthode de l'estimation de la qualité des absorbants carbonés

Résumé: Est proposée la méthode de calcul par paramètre de la structure microporeuse des charbons actifs avec l'utilisation de la chromatographie gazeuse. Est argumentée l'application des dépendances regressives linéaires permettant de calculer l'énergie caractéristique et le volume limité de l'espace de l'absorption identifié avec le volume.

Автор: *Мокрова Наталья Владиславовна* – кандидат технических наук, доцент кафедры «Прикладная математика и информатика», ГОУ ВПО «Московский государственный университет инженерной экологии».

Рецензент: *Гатапова Наталья Цибиковна* – доктор технических наук, профессор, заведующая кафедрой «Химическая инженерия», ГОУ ВПО «ТГТУ».
