

порядке, в каком изменяется состав жидкой фазы и максимальна в слабодиссоциированных растворах для исследуемых анионных красителей.

Таким образом, полученные результаты по изучению адсорбции анионных красителей ПА и КСА из растворов СГ-ПВС 50 : 50 показывают, что структурные особенности красителей (число ароматических ядер, природа и расположение функциональных групп в молекуле красителя), с одной стороны, и наличие на поверхности адсорбента гидрофильных и гидрофобных участков, состояние поверхностных гидроксильных групп, зависящее от среды (рН, введение полярного растворителя), с другой, оказывают влияние как на величину адсорбции, так и на форму изотермы адсорбции. Указанные выше факторы в основном обуславливают сложный характер адсорбционного взаимодействия анионных красителей с поверхностью силико-поливинилсилоксана.

1. Слинжова И. Б. Свойства двухкомпонентных адсорбентов — сополимеров кремневой кислоты и полиорганосилоксанов.— В кн.: Тр. IV Всесоюз. совещ. по адсорбентам. Л. : Наука, 1978, с. 63—65.
2. Куренная Л. И., Слинжова И. Б. Соосажденные адсорбенты, содержащие метильные, фенильные и гидроксильные группы.— Коллоид. журн., 1977, 39, № 1, с. 1666—1669.
3. Адсорбция кислотного зеленого антрахинонового органокремнеземными сорбентами из водных и водно-спиртовых растворов / Т. И. Денисова, С. И. Мелешевич, И. А. Шека, В. Н. Мищенко.— Журн. физ. химии, 1983, 57, № 1, с. 191—193.
4. Исследование ассоциации прямых красителей в разбавленных растворах электролитов / А. М. Когановский, Ф. Г. Лупашку, Н. А. Клименко, В. М. Ропот.— Коллоид. журн., 1979, 41, № 1, с. 134—137.
5. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption and in measurement of specific surface area of solids / C. H. Giles, T. H. Macewan, S. N. Nakhwa, D. Smith.— J. Chem. Soc., 1960, p. 299—307.
6. Ahrland S., Grenthe I., Noren B. The ion exchange properties of silica gel.— Acta Chem. Scand., 1960, 14, N 5, p. 1059—1076.
7. Stumm W., Hohl H., Dalang F. Interaction of Me^{+n} with the surface of oxides in aqueous solutions.— Croat. Chem. Acta, 1976, 48, p. 491—504.
8. Валько Э. Коллоидно-химические основы текстильной технологии.— М., Л. : Госиздат, 1940.— Ч. II. 723 с.
9. Когановский А. М., Левченко Т. М., Кириченко В. А. Адсорбция растворенных веществ.— К. : Наук. думка, 1972.— 223 с.

Институт химии АН МССР, Кишинев
Институт общей и неорганической химии АН УССР, Киев

Поступила 14.04.83

УДК 541.183

ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ АДсорбЕНТОВ НА ИХ ГИДРОТЕРМАЛЬНОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ

В. М. Чертов, Т. Ф. Маковская

Для выяснения механизма и возможностей собственно гидротермального метода и для развития теории и методов синтеза адсорбентов [1] необходимо изучить влияние условий получения адсорбентов (условий осаждения, промывки, старения и прокалки осадка) на закономерности и особенности их гидротермального модифицирования.

В настоящей работе исследовано влияние термообработки на гидротермальное модифицирование бинарных соосажденных алюмотитановых и алюмооловянных адсорбентов $Al_2O_3 \cdot TiO_2$ и $Al_2O_3 \cdot SnO_2$.

Для синтезирования исходных образцов к растворам, полученным сливанием равных объемов 1 М растворов $Al(NO_3)_3$ и 0,5 М растворов $TiCl_4$ и $SnCl_4$, приливали при перемешивании 3 М раствор аммиака. рН образовавшихся суспензий в конце сливания составлял 9 [2]. Осадки тщательно промывали дистиллированной водой, отжимали, формовали в цилиндрики и сушили при $20 \pm 2^\circ$. Синтезированные таким об-

Таблица 1

Влияние термической обработки на гидротермальное модифицирование ксерогеля $Al_2O_3 \cdot TiO_2$ (длительность обработки 6 ч)

Термообработанные образцы				Гидротермально модифицированные образцы											
				100°			200°			300°			400°		
<i>t</i> , °C	<i>S</i>	<i>V_s</i>	<i>d</i>	<i>S</i>	<i>V_s</i>	<i>d</i>	<i>S</i>	<i>V_s</i>	<i>d</i>	<i>S</i>	<i>V_s</i>	<i>d</i>	<i>S</i>	<i>V_s</i>	<i>d</i>
20	550	0,36	26	500	0,41	33	222	0,51	92	103	0,51	198	47	0,51	434
100	448	0,31	28	480	0,33	28	230	0,39	69	122	0,41	133	61	0,39	256
200	405	0,32	32	460	0,33	29	236	0,35	59	137	0,34	102	75	0,33	176
400	328	0,34	43	374	0,33	35	200	0,30	63	115	0,30	108	63	0,28	178
600	236	0,35	59	258	0,33	51	105	0,25	95	84	0,28	133	63	0,26	165
900	117	0,32	107	146	0,33	90	116	0,26	90	77	0,25	130	60	0,25	167

Примечание. В табл. 1 и 2 *S*—удельная поверхность, м²/г; *V_s*—сорбционный объем пор, см³/г; *d*—диаметр пор, Å; γ —истинная плотность, г/см³. Для всех образцов суммарный объем пор *V_Σ* был равен *V_s*. Величину *S* рассчитывали из изотерм адсорбции метанола методом БЭТ, молекулярная площадка метанола $\omega_{CH_3OH} = 25 \text{ \AA}^2$ [2].

Таблица 2

Влияние термической обработки на гидротермальное модифицирование ксерогеля $Al_2O_3 \cdot SnO_2$ (длительность обработки 6 ч)

Термообработанные образцы					Гидротермально модифицированные образцы															
					100°				200°				300°				400°			
<i>t</i> , °C	<i>S</i>	<i>V_s</i>	<i>d</i>	γ	<i>S</i>	<i>V_s</i>	<i>d</i>	γ	<i>S</i>	<i>V_s</i>	<i>d</i>	γ	<i>S</i>	<i>V_s</i>	<i>d</i>	γ	<i>S</i>	<i>V_s</i>	<i>d</i>	γ
20	376	0,34	36	3,51	442	0,30	27	4,23	188	0,28	60	4,42	90	0,25	111	52	0,46	354	4,62	
100	306	0,37	48	3,68	422	0,37	35	3,98	214	0,34	63	4,47	100	0,35	140	57	0,37	260	4,47	
200	246	0,39	63	4,33	346	0,34	39	4,20	195	0,30	62	4,53	88	0,32	145	51	0,33	259	4,83	
400	191	0,40	84	4,30	240	0,36	60	4,68	138	0,29	84	4,64	61	0,32	210	42	0,32	305	4,91	
600	162	0,39	96	—	176	0,37	84	—	117	0,29	99	—	53	0,32	241	36	0,31	344	—	
900	144	0,39	108	—	146	0,34	93	4,90	106	0,28	106	4,87	49	0,30	245	36	0,30	333	5,14	

разом исходные ксерогели прокаливали затем 6 ч при 100—900° и, как и исходные ксерогели, подвергали гидротермальной обработке в автоклавах, насыщенным водяным паром при 100—400° в течение 6 ч при каждой температуре (табл. 1, 2). Как следует из приведенных данных, закономерности гидротермальной обработки исходных образцов (высушенных при 20°) и прокаленных при 100—900° оказались в основном одинаковыми: гидротермальная обработка сопровождалась уменьшением величины удельной поверхности и ростом диаметра пор адсорбентов. Однако с ростом температуры термообработки степень уменьшения удельной поверхности и роста диаметра пор образцов в гидротермальных условиях снижалась. В отличие от исходного образца, для которого с ростом температуры модифицирования объем пор увеличивался, для термообработанных образцов (начиная с 200° для $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SnO}_2$ и с 400° для $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$) величина объема пор при гидротермальной обработке несколько уменьшалась. Особенностью термообработанных ксерогелей $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ является экстремальный характер изменения величины их удельной поверхности при гидротермальной обработке: при 100° их поверхность увеличивалась, в отличие от исходного образца, где величина S уменьшалась монотонно с ростом температуры модифицирования.

Для исходных образцов $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ и $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SnO}_2$ закономерности термо- и гидротермальной обработок оказались в основном одинаковыми: в обоих случаях величина S уменьшалась, диаметр пор увеличивался. Это и обуславливало уменьшение степени сокращения величины S и роста d при гидротермальном модифицировании образцов, подвергнутых термообработке. Поэтому для термообработанных образцов гидротермальное модифицирование оказалось эффективным при таких температурах, при которых величина S для исходного образца (полученного при 20° и затем модифицированного) становилась меньшей, чем для термообработанного. Однако не следует считать, что действие термо- и гидротермальной обработок всегда складывается аддитивно. Термообработка оказывает свое сугубо специфическое влияние на адсорбент, вследствие чего может измениться характер последующего его гидротермального модифицирования. Так, предварительная термообработка может повлиять на концентрацию в образце дислокаций, вакансий, напряжений, на его фазовый состав и тем самым может изменить течение фазового перехода в гидротермальных условиях [1]. Вероятно, с этим связан рост величины S гидротермально модифицированных при 100° термообработанных образцов $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$. Отметим, что для ZrO_2 [1] и $\text{Cr}(\text{OH})_3$ [3] наблюдалась иная закономерность: если для образцов, высушенных при 20°, величина S увеличивалась при гидротермальной обработке при 100°, то для термообработанных (100—400°) она уменьшалась. При этом аморфная ZrO_2 , полученная при 20° и затем гидротермально обработанная 4 ч при 200—400°, кристаллизовалась, образуя смесь тетрагональной и моноклинной модификаций ZrO_2 [1, 4]. В то же время ZrO_2 , подвергнутая предварительной термообработке 4 ч при 400°, при последующей гидротермальной обработке при 300, 400° в течение 4 ч кристаллизовалась в моноклинный диоксид циркония [1].

Таким образом, гидротермальное модифицирование позволяет в широких пределах изменять пористую структуру термообработанных адсорбентов, для которых в основном сохраняются те же закономерности модифицирования, что и для исходных непрокаленных образцов.

1. Чертов В. М., Окопная Н. Т. Термическое и гидротермальное модифицирование двуокисей кремния, титана, циркония и олова.— Кинетика и катализ, 1978, 19, № 6, с. 1595—1598.
2. Маковская Т. Ф., Чертов В. М. Гидротермальное модифицирование бинарных окисных адсорбентов.— Докл. АН УССР. Сер. Б, 1979, № 9, с. 736—740.
3. Чертов В. М., Окопная Н. Т. Гидротермальное активирование гидроокиси хрома.— Укр. хим. журн., 1973, 39, № 8, с. 842—844.

УДК 541.183:661.183.2

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ КОСТОЧКОВЫХ УГЛЕЙ МЕТОДОМ РТУТНОЙ ПОРОМЕТРИИ

Н. Т. Картель, Ю. П. Чихман, С. В. Михаловский, В. В. Стрелко

Дешевым и доступным сырьем для получения активированных углей является скорлупа орехов и фруктовые косточки [1]. Углеродные сорбенты на их основе используются для рекуперации органических растворителей и очистки выбросных газов, в водоочистке и водоподготовке, а также для осветления производственных растворов и сорбции драгоценных металлов [2]. Основное внимание при решении вопроса в формировании пористости активированных углей этого типа уделяется анализу и поиску путей развития микропор. Способы воздействия на мезо- и макропористость изучены недостаточно, так как этим порам отводилась, в основном, лишь роль транспортных каналов [3].

Вместе с тем широкое применение активированных углей, особенно в медицине в качестве эффективного сорбирующего средства для очистки биологических жидкостей от вредных и токсических веществ [4], требует совсем иного подхода к изучению этих материалов.

Вопросу поглощения макропористыми углями бактерий и продуктов их жизнедеятельности посвящены работы [4, 5]. Однако существующие макропористые углеродные сорбенты, например технические угли осветляющего типа и уголь БАУ, не соответствуют современным требованиям медицины прежде всего по чистоте и прочности. Детальное исследование макропор этих углей с целью применения их в медицине не проводилось.

Современные способы формирования пористой структуры активных углей позволяют развивать макропоры в достаточном объеме, однако достигается это лишь при степенях обгара более 50 % [6], что связано со значительными потерями сырья и снижением его прочности.

Мы исследовали макропористость некоторых разновидностей косточковых углей, учитывая влияние их структурных характеристик на пористость и физико-механические свойства конечного продукта.

Материалом для исследований служила скорлупа абрикосовых, персиковых, сливовых, вишневых, виноградных косточек и грецкого ореха, взятая не по сортам, предварительно освобожденная от остатков мякоти и раздробленная до размеров 1—3 мм. Анализ пористой структуры проводили методом ртутной порометрии на полуавтоматическом приборе фирмы «Кульtronикс Франс С. А.» (Франция) модель 9300, позволяющем исследовать пористость в диапазоне радиусов пор от $3,0$ до $6 \cdot 10^4$ нм. Испытывали предварительно подготовленные исходное сырье и уголь, полученный термической карбонизацией скорлупы, в атмосфере инертного газа (аргона) при максимальной температуре 800° .

Проведенные опыты показали, что все образцы углеродных материалов имеют в той или иной степени развитую макропористость, структура которой наиболее наглядно отражается в виде графиков дифференциального распределения пор по радиусам, приведенных на рис. 1. Все угли, кроме сливового, имеют однотипную пористую структуру, представленную на порограмме в виде узкого, хорошо выраженного пика, и отличаются лишь удельным объемом пор. Карбонизаты сливовой