

А.Т.Кабулов, Н.А.Аюпова, С.В.Нечипуренко, С.А.Ефремов, М.К.Наурызбаев

*Центр физико-химических методов исследования и анализа КазНУ им. аль-Фараби, Алматы
(E-mail: aset.kabulov@mail.ru)*

Исследование новых углеродных материалов, используемых в очистке газовоздушных смесей

В статье исследованы морфология и структура углеродных материалов, полученных из растительного (кокосовый орех, абрикосовые косточки, древесина сосны и саксаула) и углерод-минерального (шунгит) сырья карбонизацией и последующей активацией парогазовой смесью. Определены сорбционные и эксплуатационные характеристики полученных сорбентов. Сорбенты на основе кокосовых косточек имеют наибольшую из изученных материалов сорбционную емкость по циклогексану. Показано, что время защитного действия полученных сорбентов по отношению к аммиаку увеличивается после импрегнирования их солями никеля. Импрегнированные сорбенты могут использоваться для очистки воздуха от аммиака на промышленных объектах.

Ключевые слова: шунгитовые породы, кокосовый орех, абрикосовые косточки, древесина саксаула, древесина сосны, удельная площадь поверхности, сканирующая электронная микроскопия, газовоздушная смесь, аммиак, циклогексан.

Введение

Одной из важных проблем, стоящих перед человечеством, является общее обострение экологической ситуации, заключающееся в загрязнении почвы, водных ресурсов и атмосферного воздуха.

К агрессивным массовым выбросам в атмосферу относятся углеводороды, особенно бензол и его производные, соединения азота, серы и углерода. Серьезный ущерб эти выбросы приносят тем, что они отравляют воздушный бассейн в городах и на предприятиях: ядовитые газы губят растительность, крайне вредно действуют на здоровье людей и животных, ускоряют коррозионные процессы в металлических сооружениях и оборудовании [1].

Основная масса загрязняющих веществ поступает от предприятий черной и цветной металлургии, многих видов транспорта, теплоэнергетики, химического и нефтегазового комплексов.

Одним из эффективных способов борьбы с промышленными газопылевыми выбросами является сухой адсорбционный способ газоочистки с использованием высокопористых модифицированных углей. Модификацию углей, в зависимости от природы загрязняющего газа, производят с использованием минеральных кислот, солей металлов, фулеренов и др.

Целью настоящей работы было получение и исследование модифицированных сорбентов на основе минерального и растительного сырья для очистки газовоздушных смесей от таких токсичных соединений, как циклогексан и аммиак.

Материалы и методы

В настоящей работе в качестве углерод-минерального сырья использовали шунгитовые породы месторождения «Большевик» Восточно-Казахстанской области, в качестве растительного сырья — кокосовый орех, абрикосовые косточки, древесину саксаула и сосны.

Получение сорбента на основе минерального сырья. Концентрирование по углероду и стабилизацию химического состава шунгитовой руды проводили методом пенной флотации. Содержание углерода в полученном концентрате было $40 \pm 2\%$ [2]. Из полученного концентрата готовили цилиндрические гранулы путём брикетирования через фильеру диаметром 2 мм и подвергали их термической обработке в инертной атмосфере при температуре 800 °С, затем активировали острым водяным паром при температуре 800–850 °С, в результате чего их удельная поверхность увеличилась с 30 до 250 м²/г. Увеличение удельной поверхности происходит за счет выгорания аморфного углерода [3].

Получение сорбента на основе растительного сырья. Растительное сырье предварительно измельчали до фракции 3÷5 мм в роторной ножевой мельнице РМ 120. Карбонизацию и активацию острым водяным паром проводили по той же методике, что и для сорбентов на основе минерального сырья.

Импрегнирование полученных сорбентов солями металла. Для увеличения адсорбционных свойств и защитного действия по аммиаку было проведено импрегнирование сорбентов хлоридом никеля. Импрегнирование проводили методом пропитки сорбента, с дальнейшим упариванием раствора. В результате чего были получены углерод-металлические системы [4].

Определение физико-химических характеристик применяемых сорбентов. Удельную площадь поверхности и суммарный объем пор полученных сорбентов определяли методом Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) по стандартной методике, исходя из данных по измерению изотерм адсорбции-десорбции азота при 77 К с использованием анализатора площади поверхности и размеров пор NOVA 3200E (Quantachrome Instruments, США).

Определение pH водной вытяжки проводили при 3-минутном кипячении 5 г предварительно тонкоразмолотого сорбента в 50 см³ дистиллированной воды с обратным холодильником, с последующим быстрым фильтрованием суспензии через бумажный фильтр и охлаждением ее перед измерением pH [5].

Влажность сорбента определяли по разнице масс исходного образца (его масса ~1 г) и высушенного при 110 °С в течение 1 ч в бюксе. Зольность углей находили также взвешиванием навески сорбента массой 1 г, нагревая его в течение 2–2,5 ч при 800 °С. Во всех случаях проводили три параллельных опыта [6].

При определении сорбционной емкости по йоду проводили предварительную подготовку образца, состоящую в 10-минутном кипячении 20 г угля в 200 см³ 0,2 н. раствора HCl с последующей отмывкой дистиллированной водой и сушкой в течение 1 ч при 110 °С. Для определения 1 г угля встряхивают 15–30 мин со 100 см³ 0,1 н. раствора йода в KI (25 г/дм³), затем аликвоту (10 см³) титруют 0,1 н. раствором тиосульфата натрия (индикатор крахмал). Адсорбционную активность по йоду (X) в процентах вычисляют по формуле

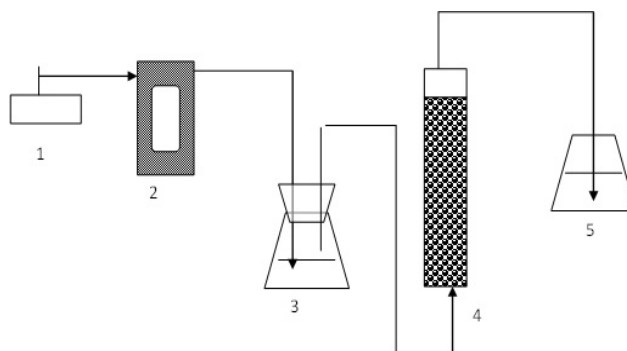
$$X = \frac{(V_2 - V_1) \cdot 0,0127 \cdot 100 \cdot 100}{10 \cdot m_y},$$

где V_1 и V_2 — объемы 0,1 н. раствора тиосульфата натрия, идущего на титрование 10 см³ исходного йодного раствора и после добавления сорбента, см³; m_y — масса образца угля, г [7].

Строение поверхности полученных сорбентов изучали методом растровой электронной микроскопии на оптическом микроскопе МЕИИ и электронном микроскопе Quanta 3D 200i.

Для определения элементного состава сорбента, находящегося в коробке противогАЗа ГП-7кБ-Оптим (Россия), использовали рентгенофлуоресцентный анализ.

Методика исследования сорбционного поглощения аммиака из воздуха. Сорбция аммиака изучалась на специально сконструированной установке, представленной на рисунке 1. Исследование проводилось при комнатной температуре в динамических патронах (4) диаметром 10 мм. В динамический патрон подавали газозвоздушную смесь со скоростью 0,35 л/мин, получаемую путем пропускания воздуха в колбу-барботер (3), содержащую 50 мл 1 н. раствора NH₄OH. Скорость подачи воздуха в барботер регулировали с помощью реометра (2). На выходе из реактора газозвоздушная смесь поступала в приемники (5) с 50 мл 0,01 н. раствора серной кислоты. Смену приемников производили через каждые 5 мин.



1 — микрокомпрессор; 2 — реометр; 3 — барботер;
4 — динамический патрон с сорбентом; 5 — колба-приемник

Рисунок 1. Схема установки для изучения сорбции аммиака из газозвоздушной смеси

Методом обратного титрования определяли количество аммиака, затраченного на нейтрализацию серной кислоты, содержащейся в приемнике. По результатам анализа вычисляли концентрацию аммиака в газозвушном потоке на выходе из реактора. Степень очистки устанавливали, сопоставляя полученные данные с данными холостого опыта [8].

Методика исследования сорбционного поглощения циклогексана из воздуха. Сорбцию циклогексана из газовой фазы осуществляли при комнатной температуре в динамических патронах диаметром 5 мм. В динамический патрон подавали газозвушную смесь со скоростью 1 л/мин. Скорость подачи воздуха регулировали с помощью пузырькового расходомера. Аналит вводился в систему с помощью шприцевого насоса со скоростью подачи 90 мкл/ч. Концентрация в системе составляла 300 мг/м³. На выходе из реактора газозвушная смесь поступала в приемник-виала, оборудованный специальным входным и выходным отверстиями. Газозвушная смесь из приемника-виалы вводилась в газовый хроматограф с масс-спектрометрическим детектированием Agilent 7890A/5975C при помощи авто-сAMPLера Combi-PAL (CTC Analytics AG, Швейцария) объемом 1 мкл (рис. 2). Параметры хроматографирования и детектирования оптимизировали для достижения минимального времени анализа при наибольшей селективности и чувствительности метода. По результатам оптимизации было решено хроматографирование проводить в изотермическом режиме при температуре 115 °С, а детектирование — в режиме мониторинга выбранных ионов (SIM), регистрируя ион с молекулярной массой 84 для селективного детектирования циклогексана. Температура интерфейса МСД составляла 280 °С, температура источника ионов — 230 °С, температура квадруполя — 150 °С. Время одного анализа составило 2,5 мин, а время между последовательными анализами — 3 мин.

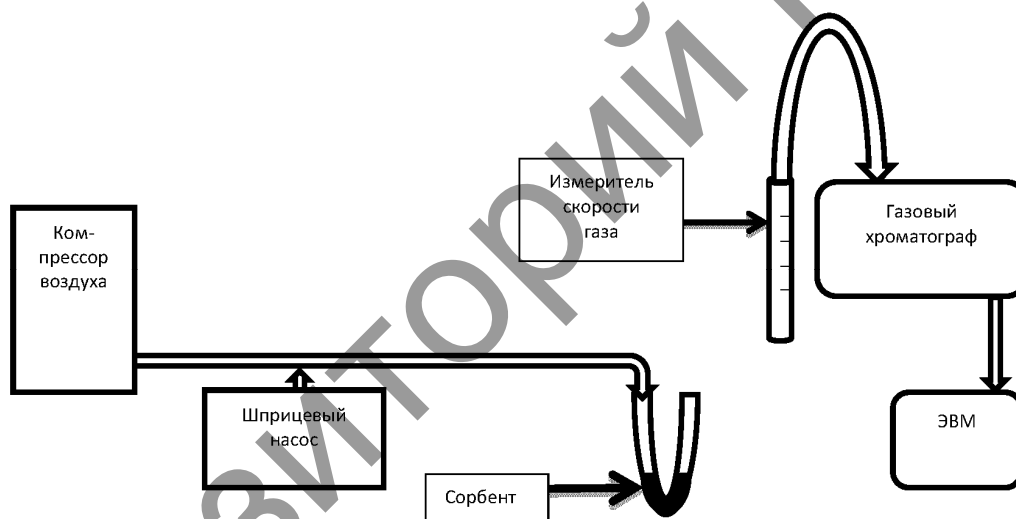


Рисунок 2. Схема установки для изучения сорбции циклогексана из газозвушной смеси

Испытания проводили в следующей последовательности:

- 1) продувка системы воздухом, проверка чистоты подаваемого воздуха;
- 2) установление постоянной скорости воздуха в системе;
- 3) включение шприцевого насоса, активация процесса подачи циклогексана;
- 4) начало непрерывного определения отклика циклогексана в газе (1 анализ в 3 минуты), проходящем через виалу, уравнивание системы;
- 5) подключение реактора с адсорбентом в ток воздуха; замер скорости подачи воздуха на выходе из реактора; продолжение регистрации хроматограмм и отклика циклогексана; построение зависимости отклика циклогексана от времени;
- 6) анализ полученных данных.

Необходимую скорость подачи циклогексана (v_k , мкл/ч) рассчитывали по формуле

$$v_k = \frac{C_k \cdot R}{\rho},$$

где C_k — желаемая концентрация циклогексана в воздухе, мг/м³; R — объемная скорость подачи воздуха, м³/ч; ρ — плотность циклогексана, г/мл.

Концентрацию циклогексана в воздухе определяли по заранее полученной градуировочной зависимости $S = f(m)$, где m — масса ксилола, введенная в колонку, рассчитывалась по формуле

$$m = \frac{C \cdot V}{S}.$$

Здесь C — концентрация циклогексана в растворе, нг/мкл; V — объем вводимой пробы, мкл; S — деление потока.

Для построения градуировочной зависимости готовили растворы циклогексана концентрацией от 1 до 1000 нг/мкл и вводили в устройство для ввода газового хроматографа, оснащенное лайнером внутренним диаметром 4 мм при приведенных выше параметрах.

С использованием полученной зависимости определяли массу циклогексана, а его концентрацию в воздухе рассчитывали по формуле

$$C = \frac{m \cdot S}{V},$$

где m — масса циклогексана, определенная по градуированной зависимости, нг; V — объем вводимой пробы, мкл; S — индекс деления потока.

Перед испытанием сорбенты регенерировали в сушильном шкафу при 200 °С в течение 3 ч.

Результаты и их обсуждение

В настоящей работе были получены сорбенты на основе минерального и растительного сырья, а также сорбенты, импрегнированные солями активных металлов:

- сорбент на основе шунгита — № 1;
- сорбент на основе древесины саксаула — № 2;
- сорбент на основе кокосового ореха — № 3;
- сорбент на основе абрикосовых косточек — № 4;
- сорбент на основе древесины сосны — № 5.

Также для сравнения с полученными образцами были проведены аналогичные исследования активированных углей на основе березы (БАУ) — № 6 и сорбентов, импрегнированных солями переходных металлов, которые используются при производстве фильтрующе-поглощающих коробок противогазов ГП-7кБ-Оптим (Россия), — № 7.

Т а б л и ц а 1

Физико-химические характеристики сорбентов

Характеристика	Сорбент						
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6	№ 7
Площадь удельной поверхности, S , м ² /г	245,5	367,8	664,7	815,9	624,95	715,25	625,9
Суммарный объем пор, см ³ /г	0,44	0,56	0,71	0,77	0,58	0,72	0,71
Зольность, %	27,56	4,93	5,56	5,77	4,35	3,85	6,52
Влажность, %	3,05	4,07	7,15	7,09	2,54	7,93	6,55
рН водной вытяжки	8,4	8,5	7,2	7,1	7,4	6,7	9,5
Адсорбционная активность по йоду, %	20,26	32,64	73,58	63,66	26,82	59,38	56,85

Из таблицы 1, где представлены физико-химические характеристики сорбентов, видно, что сорбционные и эксплуатационные характеристики исследуемых сорбентов сопоставимы, а по некоторым показателям превосходят традиционные углеродные сорбенты на основе древесины березы и сорбентов, импрегнированных солями переходных металлов, которые используются при производстве фильтрующе-поглощающих коробок противогазов ГП-7кБ-Оптим. Сорбенты на основе абрикосовых косточек и кокосового ореха обладают наибольшей удельной поверхностью и суммарным объемом пор, что свидетельствует о наличии микропор на их поверхности.

Для объяснения сорбционных характеристик сорбентов были изучены поверхность и структура образцов методом сканирующей электронной микроскопии (SEM). Результаты электронно-микроскопического исследования сорбентов на основе кокосового ореха и абрикосовых косточек показали, что их структура имеет трещины в углеродной матрице с большим количеством микропор на поверхности размером менее 5 нм, что объясняет их высокие показания площади удельной поверхности. При рассмотрении снимков сканирующей микроскопии сорбента на основе саксаула видно, что при

малом увеличении наблюдается неразрушенная основа древесной ткани с большим количеством мезопор размером 20–50 нм. В углеродной матрице сорбента на основе шунгита имеются хлопьевидные включения с макропорами диаметром более 500 нм на поверхности (рис. 3).

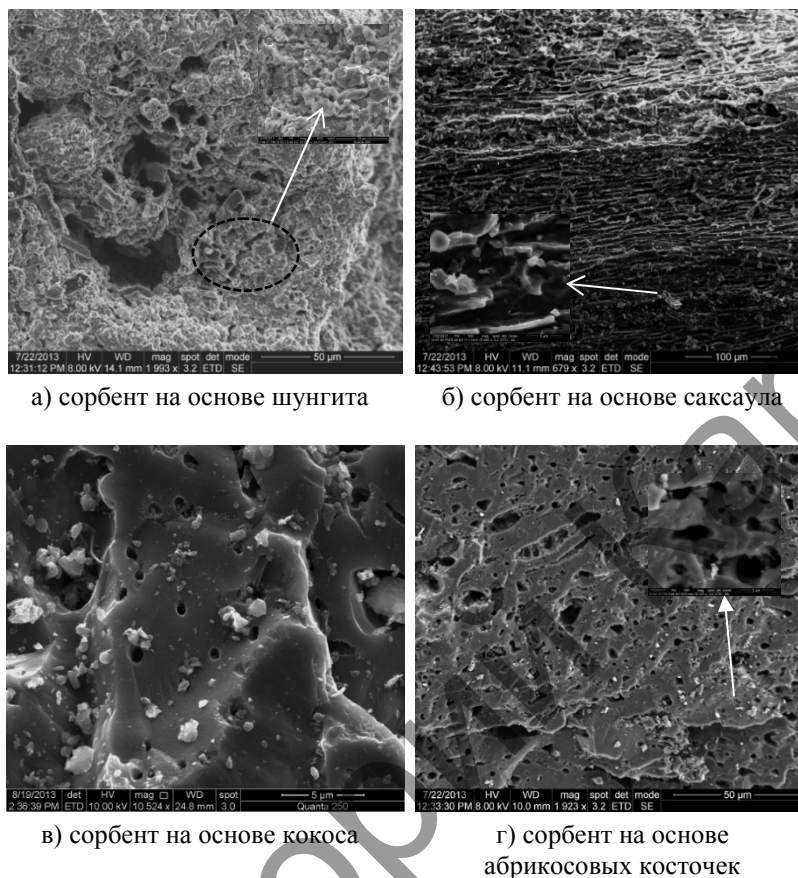


Рисунок 3. Микроснимки сорбентов

С целью исследования сорбционной способности полученные сорбенты были испытаны в процессах очистки газовой смеси от органических и неорганических загрязнителей, в частности, от циклогексана и аммиака. На рисунке 4 приведены выходные кривые адсорбции циклогексана для сорбентов.

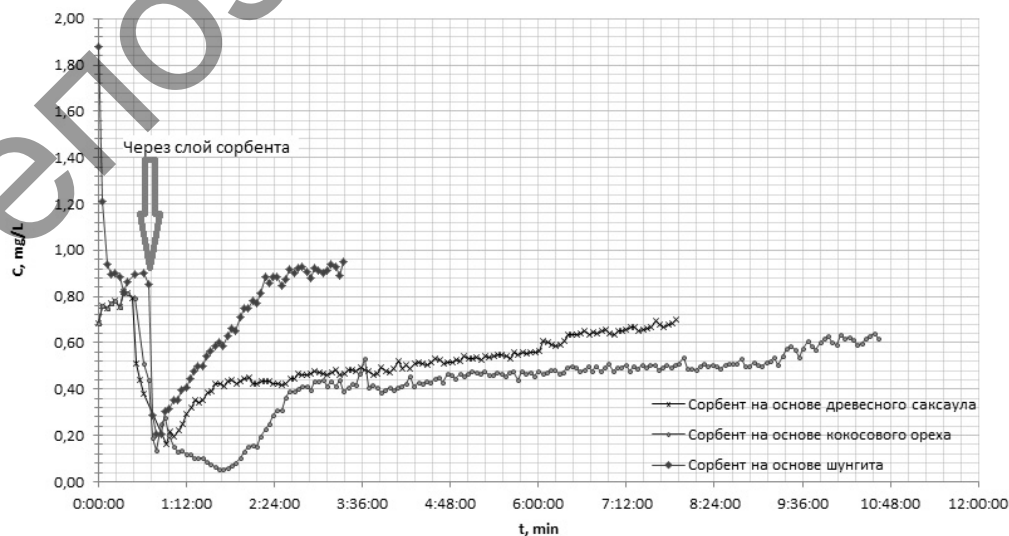


Рисунок 4. Выходные кривые адсорбции циклогексана в газовой фазе за слоем сорбента

Адсорбционная емкость сорбента вычислялась из расчета полученных пиков с учетом фактора чувствительности. Результаты полученной адсорбционной емкости приведены в таблице 2.

Т а б л и ц а 2

Адсорбционная емкость исследуемых сорбентов

№ п/п	Название сорбента	Масса сорбента, г	Адсорбционная емкость сорбента, мг/г
1	Сорбент на основе древесины саксаула	2,20	52,31
2	Сорбент на основе кокосового ореха	2,20	85,92
3	Сорбент на основе шунгита	2,20	12,37

Как видно из таблицы, наиболее эффективным в процессе сорбции органического загрязнителя является сорбент на основе кокосового ореха, сорбционная емкость составила 85,92 мг/г.

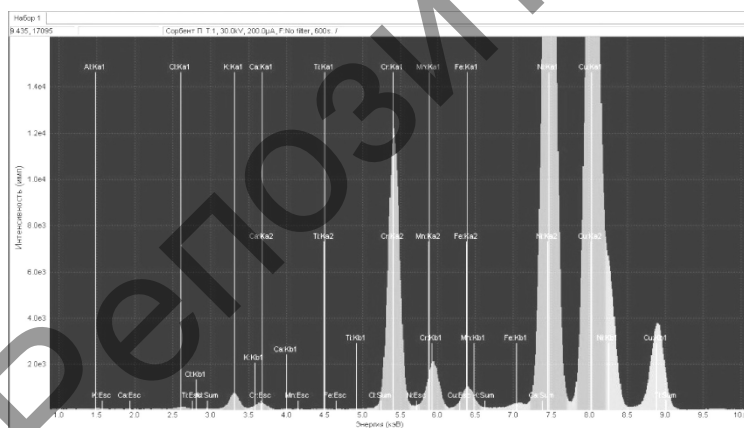
Также полученные сорбенты были испытаны для очистки газовой смеси от аммиака. В таблице 3 приведены результаты эксперимента.

Т а б л и ц а 3

Время защитного действия сорбентов по аммиаку

Сорбент	Время защитного действия T, мин
На основе шунгита	15
На основе саксаула	25
На основе кокосового ореха	30
На основе абрикосовых косточек	35
На основе древесины сосны	25
БАУ	25
Из коробки противогАЗа ГП-7кБ-Оптим	135

Из приведенных данных следует, что более длительное время защитного действия показал импрегнированный сорбент из коробки противогАЗа. При определении элементного состава рентгенофлуоресцентным методом было установлено, что в составе сорбента преобладают активные металлы — никель и медь (рис. 5).



№	Элемент	Конц., %	Инт., cps
1	Медь	30.67	793.5
2	Железо	0.591	23.6
3	Хлор	1.43	1.7
4	Титан	0.00801	0.18
5	Хром	9.55	337.2
6	Марганец	0.220	48.3
7	Кальций	0.257	3.9
8	Калий	3.42	14.6
9	Никель	43.97	1113.1
10	Алюминий	9.89	0.16

Рисунок 5. Рентгенограмма сорбента из коробки противогАЗа

Видимо, сорбенты в коробках противогАЗа были химически активированы солями этих металлов. Выбор никеля и меди объясняется тем, что их соли способны взаимодействовать с аммиаком при пропускании его в газообразном состоянии или при добавлении к растворам. Так, из солей никеля и аммиака образуется аммиачный комплекс никеля $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ в виде почти белого порошка со слегка фиолетовым оттенком, растворимого без разложения в воде. Водный раствор аммиака при взаимодействии с ионами меди (II) сначала осаждает основные соли переменного состава зеленого цвета,

легкорастворимые в избытке реагента. При этом образуется аммиачный комплекс меди сине-фиолетового цвета: $\text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_4\text{OH} = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$.

В связи с этим нами для увеличения адсорбционных свойств и защитного действия по аммиаку было проведено импрегнирование сорбентов хлоридом никеля. Импрегнирование проводили методом пропитки сорбента солью никеля, с дальнейшим упариванием раствора. В результате чего были получены углерод-металлические системы, с содержанием соли никеля 5–10 % массовых, которые также были испытаны для очистки газовоздушных смесей от аммиака (табл. 4).

Т а б л и ц а 4

Время защитного действия импрегнированных сорбентов по аммиаку

Сорбент	Время защитного действия T , мин
Импрегнированный никелем сорбент на основе шунгита	115
Импрегнированный никелем сорбент на основе саксаула	120
Импрегнированный никелем сорбент на основе кокосового ореха	135
Импрегнированный никелем сорбент на основе абрикосовых косточек	140
Сорбент коробки противогАЗа ГП-7кБ-Оптим	135

Для определения содержания соли никеля в сорбенте после импрегнирования был проведен энергодисперсионный элементный анализ (рис. 6).

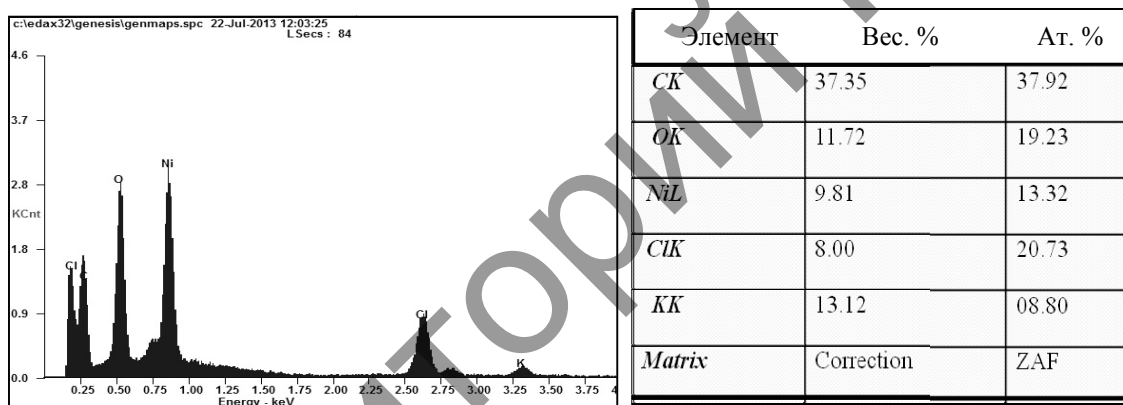


Рисунок 6. Исследование состава сорбентов, импрегнированных солями Ni, методом энергодисперсионного элементного анализа (EDAX)

Из приведенных экспериментальных данных следует, что время защитного действия сорбентов по аммиаку увеличивается при импрегнировании их солями переходных металлов, и более наглядно это можно увидеть на примере сорбента на основе шунгита — время защитного действия по аммиаку увеличилось в 7 раз — от 15 мин до 115 мин. Это обуславливается тем, что хлопьевидные включения сорбента на основе шунгита имеют большое количество макропор, за счет чего увеличивается концентрация активного металла на поверхности носителя. Соответственно, можно предположить, что в процессе очистки газовоздушной смеси от аммиака импрегнированным сорбентом на основе шунгита преобладает химическая сорбция аммиака активным металлом с образованием комплекса; на поверхности импрегнированных сорбентов на основе растительного сырья протекает как физическая адсорбция на углероде, так и химическая сорбция активным металлом.

Выводы

1. Получены сорбенты на основе минерального и растительного сырья, импрегнированные солями некоторых металлов.
2. Определены сорбционные и эксплуатационные характеристики полученных сорбентов. Исследованы морфология и структура углеродных материалов.
3. Исследования адсорбционной емкости сорбентов по отношению к циклогексану показали, что наиболее эффективным сорбентом циклогексана оказался сорбент на основе кокосового ореха.

4. Показано, что исследованные углерод-металлические системы на основе минерального (шунгит) и растительного сырья проявили высокие сорбционные характеристики и могут быть рекомендованы для очистки промышленных объектов от соединений аммиака.

Работа выполнена при финансовой поддержке Международного Банка Реконструкции и Развития и МОН РК, проект № 184 (Создание опытно-промышленного производства наноструктурированных углеродсодержащих материалов для химико-технологических процессов).

Список литературы

- 1 Мухин В.М., Клущин В.Н. Производство и применение углеродных адсорбентов: Учеб. пособие — М.: РХТУ им. Менделеева, 2012. — С. 308.
- 2 Нечипуренко С.В., Духницкий В.Н., Ефремов С.А. Технология обогащения углерод-минеральной шунгитовой породы // Тез. докл. 60-й респ. науч.-практ. конф. молодых ученых и студентов по прикладным вопросам химии. — Алматы, 2006. — С. 51.
- 3 Нечипуренко С.В., Духницкий В.Н., Ефремов С.А., Наурызбаев М.К. Производство углерод-минеральных сорбентов на основе шунгитовых пород // Сорбенты как фактор качества жизни и здоровья: Материалы II Всерос. науч. конф. — Белгород, 2006. — С. 170–173.
- 4 Токпаев Р.Р., Нечипуренко С.В., Ефремов С.А., Наурызбаев М.К. Углерод-металлические системы для очистки газо-воздушных смесей от токсичных соединений // Сорбенты как фактор качества жизни и здоровья: Материалы IV всерос. науч. конф. — Белгород, 2012. — С. 212–215.
- 5 ГОСТ 25699.6–90. Углерод технический для производства резины. Методы определения pH водной суспензии.
- 6 ГОСТ 11014–81. Угли бурые, каменные, антрацит и горючие сланцы.
- 7 ГОСТ 6217–74. Уголь активный древесный дробленый. Технические условия.
- 8 ГОСТ 12.4.159–90. Методы определения времени защитного действия фильтрующе-поглощающих коробок по газообразным вредным веществам.

А.Т.Қабылов, Н.А.Аюпова, С.В.Нечипуренко, С.А.Ефремов, М.К.Наурызбаев

Газ-ауалы қоспаларды тазартуда қолданылатын жаңа көміртекті материалдарды зерттеу

Мақалада карбонизация және одан кейінгі бу-газды қоспамен белсендіру арқылы алынған өсімдіктекті (кокос жаңғағы, өрік дәнегі, қайың және сексеуіл ағашы) және көміртек-минералды (шунгит) шикізат негізінде алынған көміртек материалдардың құрылысы және морфологиясы зерттелді. Алынған сорбенттердің сорбциялық және эксплуатациялық қасиеттері анықталды. Зерттелген материалдардың ішінен кокос жаңғағы негізіндегі сорбент ең жоғары циклогексан бойынша сорбциялық сыйымдылықты көрсетті. Сорбенттердің аммиак бойынша қорғаныс уақыты никель тұздарымен сіңдіргеннен кейін ұзаратыны көрсетілді. Тұзбен сіңдірілген сорбенттерді өнеркәсіп нысандарында ауаны аммиактан тазартуда қолдануға болады.

A.T.Kabulov, N.A.Ayupova, S.V.Nechipurenko, S.A.Efremov, M.K.Nauryzbaev

Researching of new carbon materials used in cleaning of gas mixture

The morphology and structure of carbon materials based on vegetable (coconut shells, apricot pits, wood of pine and Haloxylon) and carbon-mineral (shungite) raw materials obtained by carbonization and subsequent activation with gas-vapor mixture were studied. Sorption and operational characteristics of the obtained sorbents were defined. Sorbent based on coconut shells have most of the studied materials sorption capacity by cyclohexane. Shown that protective action time of the sorbents to ammonia increased after impregnating materials with nickel salts. Impregnated sorbents can be used for air purification from ammonia in industrial facilities.

References

- 1 Mulin V.M., Klushin V.N. *Production and using of carbon adsorbents*, Moscow: RCTU named after Mendeleev, 2012, p. 308.
- 2 Nechipurenko S.V., Duhnitsky V.N., Efremov S.A. *Abstracts of the 60th Republican scientific conference of young scientists and students in the applied aspects of chemistry*, Almaty, 2006, p. 51.

- 3 Nechipurenko S.V., Duhnitsky V.N., Efremov S.A., Nauryzbaev M.K. *Sorbents as a factor of the quality of life and health: Materials of II All-Russian Scientific Conference, Belgorod, 2006*, p. 170–173.
- 4 Tokpaev R.R., Nechipurenko S.V., Efremov S.A., Nauryzbaev M.K. *Sorbents as a factor of the quality of life and health: Materials of IV International Conf., Belgorod, 2012*, p. 212–215.
- 5 GOST 25699.6–90. Technical carbon for the production of rubber. Methods for determining the pH of the aqueous suspension.
- 6 GOST 11014–81. Coal and peat, anthracite and oil shale.
- 7 GOST 6217–74. Crushed active charcoal. Technical conditions.
- 8 GOST 12.4.159–90. Methods of determination of protecting time of filtering-absorbing boxes from gaseous pollutants.

Репозиторий КарГУ