



УДК 66.097.3

Н.Н. Несипбаева, Р.Р. Токпаев, А.Т. Кабулов, Н.Х. Байматова
Казахский национальный университет им. аль-Фараби, г. Алматы

**НОВЫЕ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ОЧИСТКИ ГАЗОВОЗДУШНЫХ СМЕСЕЙ ОТ
ЛЕТУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

В настоящее время техногенное воздействие на окружающую среду привело к ухудшению общей экологической обстановки, в связи с чем защита окружающей среды от выбросов загрязняющих веществ вошла в число приоритетных направлений в области химической технологии и стала одной из актуальных задач современности. Важное место в решении экологических проблем занимает разработка малоотходных технологий с использованием сорбционных процессов, которые предполагают улавливание вредных веществ из газовой смеси. В этой связи актуальна разработка новых углеродсодержащих материалов на основе растительного и минерального сырья Казахстана для очистки газовой смеси от летучих органических соединений. Одним из видов такого рода углеродных материалов могут выступать шунгитовые породы и карбонизаты растительного сырья.

Целью настоящей работы было получение и исследование модифицированных сорбентов на основе минерального и растительного сырья для очистки газовой смеси от летучих органических соединений. В настоящей работе в качестве углерод-минерального сырья использовали шунгитовые породы месторождения «Бакырчик» Восточно-Казахстанской области, в качестве растительного сырья – косточки абрикоса и скорлупу грецкого ореха.

Получение адсорбента на основе минерального сырья. Концентрирование по углероду и стабилизацию химического состава шунгитовой руды проводили методом пенной флотации. Содержание углерода в полученном концентрате составило 40-42% масс. [1]. Из полученного концентрата готовили цилиндрические гранулы путем брикетирования через фильеру диаметром 2 мм и подвергали их термической обработке в инертной атмосфере аргона 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 [2].

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

Химическая активация адсорбента на основе шунгитового концентрата с помощью NaOH. После процесса пенной флотации концентрат шунгита сушили при 140-150 °С и смешивали с сухим едким натром при соотношениях масс (1:0,8) соответственно, затем добавляли дистиллированную воду и смесь сушили 24 ч при 70 °С. В качестве связующего использовался сахар.

Определение физико-химических характеристик применяемых адсорбентов.

Определение зольности адсорбентов. Массовую долю золы определяли по следующей методике: в четыре предварительно прокаленных и взвешенных тигля помещали по 1 г растертого образца. Тигли с образцами ставили в предварительно разогретую до 300 °С муфельную печь, помещая их в зону устойчивой температуры 850±25 °С на 3 ч. По окончании процесса тигли с зольным остатком охлаждали и проводили процедуру взвешивания [3].

Определение влажности адсорбентов. В бюкс помещали навеску массой 1 г, затем ставили в сушильный шкаф и высушивали при температуре 100-105 °С в течении 1 ч. Затем стаканчик с образцом вынимали из шкафа, охлаждали в эксикаторе и взвешивали [4].

Сорбционная емкость по йоду. Определение сорбционной емкости по йоду проводили по следующей методике: 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 алиquot (10 см³) титруют 0,1 н. раствором тиосульфата натрия (индикатор – крахмал) [5].

Насыпная плотность. Насыпную плотность пробы гранулированного активированного угля определяли, измеряя объем, заполненный активированным углем, при его свободном падении из вибропитателя в градуированный цилиндр и определяли массу данного объема [6].

Определение удельной поверхности и суммарного объема пор адсорбентов методом Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ). Образец массой 0,1-0,5 г засыпали в предварительно взвешенную ячейку и помещали в емкость дегазации. Дегазацию проводили в течении 2 часов при температуре 200 °С. По изменению теплопроводимости газового потока аргона, проходящего через трубку с измеряемым образцом, определяли количество аргона, адсорбированного поверхностью образца из газовой смеси при охлаждении его жидким азотом и десорбированного при последующем разогревании образца до комнатной температуры. Изменяя концентрацию адсорбируемого аргона в смеси, получаем несколько значений адсорбций, которые соответствуют разным концентрациям, на основе которых были построены изотермы адсорбции и вычислена удельная поверхность образца методом БЭТ [7].

Исследование морфологии поверхности образцов методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Для исследования морфологических особенностей текстуры поверхности полученных пористых углеродных материалов (ПУМ) применяли метод СЭМ. Этот метод основан на сканировании поверхности образца и последующим анализом электронов, отраженных или образовавшихся в процессе сканирования образца, а также сопутствующего рентгеновского излучения с целью получения изображения поверхности и ее характеристик [8]. Электронные микроскопические снимки полученных материалов на основе растительного сырья и шунгитовых пород были выполнены на растровом электронном микроскопе Quanta 3D 200i Национальной нанотехнологической лабораторией открытого типа при КазНУ им. аль-Фараби.

Исследование очистки воздуха внутри помещений от летучих органических соединений в статическом режиме углеродсодержащими адсорбентами.

Для контроля концентраций ЛОС до и после очистки воздуха углеродсодержащими адсорбентами был использован метод газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием (ГХ-МС) в сочетании с твердофазной микроэкстракцией (ТФМЭ) [9, 10]. В работе был использован следующий тип волокна ТФМЭ – 65 мкм полидиметилсилоксан/дивинилбензол (ПДМС/ДВБ) [11, 12].

Изучение поглощения ЛОС в статическом режиме. Перед анализом навески адсор-

бентов массой 1 г были предварительно прокондиционированы в виалах на 20 мл (НТА, Италия) при 200 °С в течение 2 ч, затем виалы запечатывались алюминиевыми крышками с политетрафторэтиленсиликоновыми септами (ТОО «Zhejiang Aijiren Technology Co.», Китай) для предотвращения адсорбции аналитов, присутствующих в воздухе помещения. Массы и диаметры используемых адсорбентов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Свойства используемых адсорбентов

Тип адсорбента	Диаметр частиц, мм	Масса, г
Абрикосовые косточки	0,315	1,000
Скорлупа грецкого ореха	0,315	1,000
Шунгит	0,62-4,00	1,000

В настоящей работе были получены адсорбенты на основе минерального и растительного сырья:

- 1) сорбент на основе косточек абрикоса – № 1;
- 2) сорбент на основе скорлупы грецкого ореха – № 2;
- 3) сорбент на основе шунгита (хим. активация $NaOH$) – № 3;
- 4) сорбент на основе шунгита (физ. активация перегретым водяным паром) – № 4.

Насыпная плотность является одним из важнейших показателей ПУМ. Чем ниже этот показатель, тем лучше адсорбционные качества угля в объеме, так как в адсорбер для очистки газа насыпается адсорбент в объемном количестве [13]. Наиболее высокий показатель насыпной плотности у адсорбента на основе концентрата шунгита – 928 г/дм³. Йодное число можно рассматривать как показатель свободной удельной поверхности, обеспечиваемой преимущественно мезопорами; полученные величины йодного числа (табл. 2) исследуемых адсорбентов показывают, что данные адсорбенты обладают высокой мезопористостью [14].

Таблица 2

Физико-химические характеристики адсорбентов

Характеристика	Адсорбент			
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
Зольность, %	6,0	7,2	64,4	58,0
Влажность, %	7,1	6,6	7,2	7,1
Адсорбционная активность по йоду, %	26,7	48,4	47,0	19,0
Насыпная плотность, г/дм ³	491,0	506,0	910,0	928,0
Суммарный объем пор по воде, см ³ /г	0,6	0,2	0,5	0,2
Площадь удельной поверхности, м ² /г	815,7	950,0	298,0	245,5

Наиболее высокие показатели адсорбционной активности по йоду у адсорбентов на основе скорлупы грецкого ореха и шунгита с $NaOH$ – 48,4% и 47,0% соответственно. Наиболее высокими показателями площади удельной поверхности обладают адсорбенты на основе скорлупы грецкого ореха и косточек абрикоса – 950 и 815 м²/г соответственно. Самый высокий показатель зольности у образца № 3 – 64,4%. Высокий показатель зольности ПУМ можно объяснить большим содержанием минеральной составляющей шунгита.

Для изучения морфологии поверхности адсорбентов был использован метод СЭМ. Результаты электронно-микроскопического исследования адсорбентов на основе косто-

чек абрикосов показали, что их структура имеет трещины в углеродной матрице с большим количеством микро- и мезопор на поверхности, что объясняет их высокие показатели площади удельной поверхности. Микроскопические изображения (рис. 1,а,б) показывают развитость поверхностной структуры исследуемых материалов. Поверхность углеродсодержащих материалов на основе углеродминерального сырья (рис. 1,в,г) характеризуется неоднородной структурой с локальными скоплениями гроздевидной (дендритной) и изометричной форм, широко развиты наложенные (вторичные) текстуры – вкрапленная и прожилковая. Поверхность образцов на основе растительного сырья (рис. 1,а,б) более однородная, имеет пористую структуру.

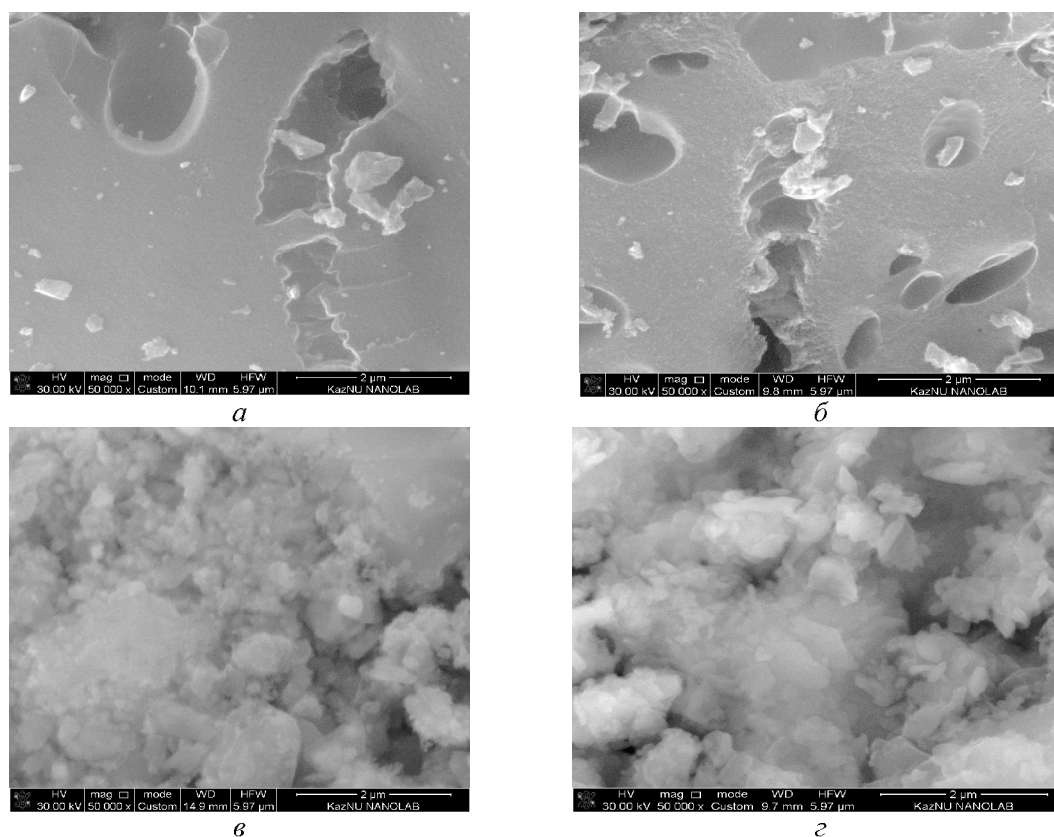


Рисунок 1 – Микроснимки ПУМ на основе растительного сырья и шунгитового концентрата (увеличение $\times 50000$ раз): а - № 1 – адсорбент на основе абрикосовых косточек; б - № 2 – адсорбент на основе скорлупы грецкого ореха; в - № 3 – адсорбент на основе шунгита с NaOH; г - № 4 – адсорбент на основе шунгита

Разработанные адсорбенты были испытаны в очистке газовоздушных смесей от ЛОС. Результаты приведены на рис. 2.

В статическом режиме адсорбенты № 3 и № 4 показали наибольшую эффективность адсорбции по отношению к ЛОС.

Использованные адсорбенты №№ 1, 3, 4 полностью на 100% поглотили о-ксилол и этилбензол (рис. 2). Адсорбент на основе абрикосовых косточек (образец № 1) адсорбировал большую массу ЛОС – 91%, 99%, 100%, 100% соответственно. Адсорбент на основе скорлупы грецкого ореха адсорбировал бензол на 80%, толуол на 94%, этилбензол на 98% и о-ксилол на 97%. Относительная остаточная концентрация ЛОС после исполь-

зования образца № 4 составила: толуол – 0,8%, бензол – 1,5 %; для адсорбента на основе шунгита с NaOH: толуол – 0,4%, бензол – 1,5 %.

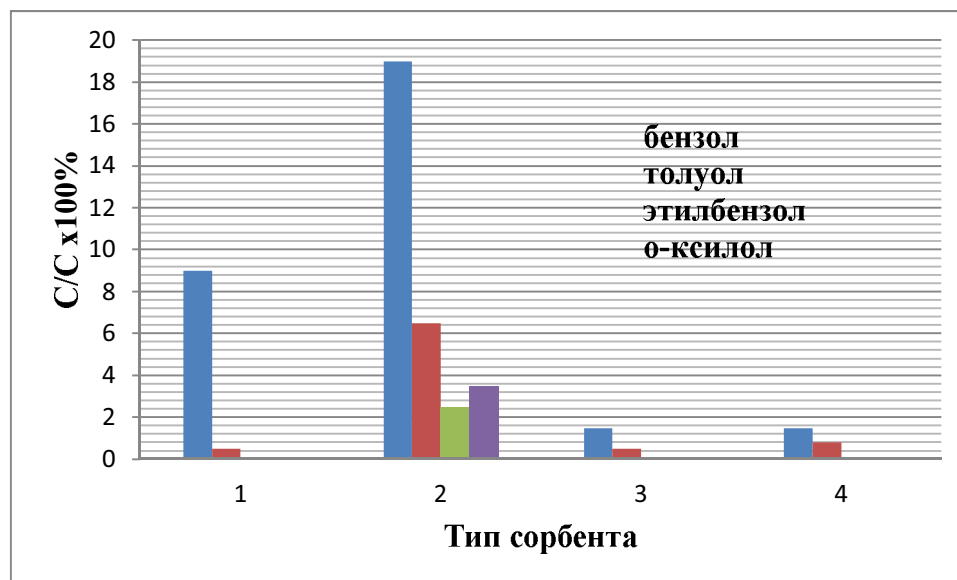


Рисунок 2 -Адсорбция ЛОС углеродсодержащими сорбентами в статическом режиме:
1 – адсорбент на основе абрикосовых косточек; 2 – адсорбент на основе скорлупы грецкого ореха;
3 – адсорбент на основе шунгита с NaOH; 4 – адсорбент на основе шунгита

Все протестированные адсорбенты показали 80-100% адсорбцию ЛОС.

Установлено, что лучшей адсорбцией по отношению к ЛОС обладает адсорбент на основе шунгита с NaOH, который обеспечил 98-100% ЛОС.

Проведена термическая обработка концентрата шунгитовой руды (800 °С) и растительного сырья (800-850 °С) в инертной среде аргона. В результате карбонизации из сырья выделяются летучие соединения (влага и частично смолы). Одновременно в нем образуются первичные макропористые структуры, которые частично сохраняют форму пор исходного материала.

Изучены физико-химические характеристики и структурные особенности полученных ПУМ (зольность, влажность, насыпная плотность и адсорбционная активность по йоду и др.). Наиболее высокий показатель зольности у адсорбента на основе шунгита, что свидетельствует о наличии в составе шунгита большого содержания примесных элементов. Наиболее высокие показатели адсорбционной активности по йоду у адсорбентов на основе скорлупы грецкого ореха и шунгита с NaOH - 48,4% и 47,0% соответственно.

Разработанные адсорбенты испытаны в очистке газоздушных смесей от ЛОС (бензол, толуол, этилбензол и о-ксилол). Все разработанные ПУМ показали 80-100% адсорбцию ЛОС. Установлено, что лучшей адсорбцией по отношению к ЛОС обладает адсорбент на основе шунгита с NaOH, который обеспечивает адсорбцию 98-100% ЛОС.

Список литературы

1. Trovarelli, Catalytic properties of ceria and CeO₂-containing materials // Catalysis Reviews-Science and Engineering. –1996. – Vol. 38 – P. 439-520.
2. Skorodumova N.V., Simak S.I., Lundqvist B.I., Abrikosov I.A., Johansson B. Quantum Origin of the Oxygen Storage Capability of Ceria, Physical Review Letters. – 2002. – Vol. 89. – P. 166601.

3. ГОСТ 12596-67. Угли активные. Метод определения массовой доли золы.
4. ГОСТ 12597-67. Сорбенты. Метод определения массовой доли воды в активных углях и катализаторах на их основе.
5. ГОСТ 11014-81. Угли бурые, каменные, антрацит и горючие сланцы.
6. ГОСТ 559-59-2014. Уголь активированный. Стандартный метод определения насыпной плотности.
7. Вячеславов А.С. Измерение площади поверхности и пористости методом капиллярной конденсации азота. Методическая разработка / А.С. Вячеславов, Е.А. Померанцева. - М.: МГУ, 2006. – С. 30.
8. Кабулов А.Т. Технология получения композиционных углеродсодержащих материалов на основе углеродного сырья Казахстана // Дис. ... д. ф. (PhD). – Алматы, 2015. – 59 с.
9. Werres F., Michel F., Shirey B., Chen Y. SPME for the determination of volatile organic compounds in water: Results from global interlaboratory trial for validation of new ISO 17943. – 2014.
10. Hussam A., Alaudin M., Khan A.H., Chowdhury D., Bibi H., Bhattacharjee M., Sultana S. Solid phase microextraction: measurement of volatile organic compounds (VOCs) in Dhaka city air pollution // J. Environ. Sci. Heal. Part A. – 2002. – Vol. 37. - No. 7. – P. 1223–1239.
11. Sidheswaran M.A., Destailats H., Sullivan D.P., Cohn S., Fisk W.J. Energy efficient indoor VOC air cleaning with activated carbon fiber (ACF) filters // Build. Environ. – 2012. – Vol. 47. - No. 1. – P. 357–367.
12. Pawliszyn J. Applications of solid phase microextraction, 1st ed. Hertfordshire // The Royal Society of Chemistry. – 1999.
13. Weillie Zhou. Scanning Microscopy for Nanotechnology (Techniques and Applications) / Weillie Zhou (Ed.) Zhong Lin Wang (Ed.) Springer. 2006. 522 p.
14. Baimatova N., Koziel J., Kenessov B. Quantification of benzene, toluene, ethylbenzene and o-xylene in internal combustion engine exhaust with time-weighted average solid phase microextraction and gas chromatography mass spectrometry. – Anal. Chim. Acta. – 2015. – P. 1–13.

Получено 01.06.2017

по страницам



НА КРЫЛЬЯХ ГРАФЕНА

На международном авиасалоне в Фарнборо (Англия) прошлым летом канадские и английские авиаконструкторы показали беспилотный летательный аппарат «Просперо», крылья которого покрыты слоем графена. Это практически двумерная сеть из атомов углерода толщиной в один атом. Поскольку графен, в отличие от композита, из которого сделаны крылья, обладает электрической проводимостью, на нём в полёте не накапливается статическое электричество, а это предохраняет аппарат от удара молнии. Кроме того, пропуская через графеновое покрытие ток, можно обогреть крылья, что защитит их от обледенения. Аппарат запускается с катапульты и может находиться в полёте более восьми часов.

«Наука и жизнь» № 3, 2017