МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИИ НАУЧНЫЙ СОВЕТ РАН ПО ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИНСТИТУТ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ И ЭЛЕКТРОХИМИИ им. А.Н. ФРУМКИНА РАН

СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТОВ

Научное издание

Москва, 2021

«СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ

АДСОРБЕНТОВ» — М.: Издательский дом «Граница», 2021. — 312 с., -ил.

ISBN 978-5-9933-0350-5

Коллективная монография, изданная в связи со 120-летием со дня рождения выдающегося физико-химика, ученого с мировым именем академика Михаила Михайловича Дубинина. В ней представлены работы учеников и последователей развивающих основные идеи и концепции, предложенные и сформулированные М.М. Дубининым в области синтеза, исследования свойств и применения углеродных адсорбентов. Представлены новые результаты в этих областях, полученные в последние годы, а также новые теоретические и экспериментальные результаты, полученные в области физической химии поверхностных явлений и структуры нанопористых материалов. Тексты статей представлены в авторской редакции.

Для широкого круга читателей: химиков, физиков, инженеров, работающих в области изучение и применения адсорбционных явлений, синтеза и изучения структуры пористых тел.

Под редакцией доктора физико-математических наук А.А. Фомкина

Ответственная за выпуск кандидат химических наук Г.А. Петухова

Научное издание подготовлено и выпущено при финансовой поддержке ООО «Зелинский групп»

© Федеральное бюджетное государственное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН.



Mux DySusun

ГЛАВА 1

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ПРИМЕНЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ СОРБИРУЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ

В.В.Самонин, М.Л.Подвязников, Е.А.Спиридонова

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26, еmail: samonin@lti-gti.ru

Введение

Наиболее широкое использование в сорбционных процессах находит активный уголь, объем применения которого составляет около 40% от всех производимых сорбентов. Общий годовой объем производства активных углей в мире составляет в настоящее время около 1 млн. 250 тыс. тонн в год [1] и увеличивается в среднем на 5% в год. Активные угли в основном характеризуются полидисперсной структурой, т. е. содержат микро-, мезо- и макропоры. Адсорбция преимущественно протекает в микропорах за счет межмолекулярных ван-дер-ваальсовых сил по механизму объемного заполнения пор. Активная поверхность углеродных адсорбентов характеризуется наличием функциональных групп различной химической природы и кислотно-основных свойств [2].

Углеродные адсорбенты в фильтрах индивидуальной и коллективной защиты человека

Наиболее жизненно важным направлением применения углеродных адсорбентов и материалов на их основе, являются средства защиты человека от токсичных компонентов. К ним относятся индивидуальные (противогазы и респираторы) и коллективные фильтрующие средства защиты органов дыхания. Активный уголь обладает высокими адсорбционными свойствами по парам (газам) вредных соединений и поглощает их по механизму физической

адсорбции. Адсорбируемость ряда токсичных веществ, особенно при положительных температурах, низка, поэтому в этом случае активные угли модифицируются каталитическими и хемосорбционными добавками.

В промышленных противогазах используются коробки различных марок (A, B, КД, БКФ и др.), снаряженные поглотительными материалами, в том числе на основе углеродных адсорбентов, которые предназначены для поглощения газов, паров и аэрозолей вредных веществ (производных серы, азота, фосфора, мышьяка, паров органических веществ и др.).

Респираторы являются облегченными средствами защиты органов дыхания. В фильтрующие материалы, обеспечивающие защиту органов дыхания от грубодисперсных компонентов, в ряде случаев вводятся активные угли и катализаторы и химические поглотители на их основе, функция которых состоит в защите от паров и газов вредных и токсичных соединений.

Использование различной волокнистой основы, обладающей высокими защитными свойствами по газам (активные углеродные волокна АУВ, ионообменные волокнистые материалы ИВМ) с гранулированными компонентами, обладающими высокими защитными свойствами по тем же или другим газам, обеспечивает либо расширение функциональных возможностей нового материала (табл. 1 образцы 3, 6, 7, 9, 10), либо увеличение защитных свойств от одного вида вредных веществ в виде паров или газов (табл. 1 образцы 2, 8, 12) [3]. Как видно из табл. 5.7, из 11 примеров снаряжения респираторов, 9 содержат в своем составе пористые углеродные материалы.

Первым композиционным материалом, содержащим в своем составе углеродный адсорбент, разработанным и внедренным в серийное производство на предприятии СЗ НТЦ «Портативные СИЗ» им. А. А. Гуняева, является СФМ-АВК для производства респиратора АЛИНА-200АВК, обеспечивающего защиту от аэрозолей, аммиака, хлора и органических веществ (табл. 2), серийное производство которого начато в 2004 [3].

Таблица 1. Сочетание компонентов для создания необходимой марки сорбционно-фильтрующего материала и производства респиратора на его

N⁰	Гранулированный	Воло	книстая	основа	Марка
п/п	Компонент	BM^1	AYB^1	ИВM ¹	респиратора ²
1	Уголь	+			А
2	Уголь		+		A2
3	Уголь			+	АВК или АВ
5	Химпоглотитель типа ХПА-Н	+			К
6	Химпоглотитель типа ПГ-АЕ	+			AB
7	Химпоглотитель типа ПГ-АЕ			+	АВК
8	Катализатор окисления СО	+			CO
0				1	(К или В) +
9	катализатор окисления СО			+	CO
10	Катализатор окисления СО		+		A + CO
11	Ионообменные смолы		+		АК
12	КУ-23, КБ-4			+	К2
1-					

основе

¹ВМ – волокнистый материал без защитных свойств;

АУВ – активные углеродные волокна;

ИВМ – ионообменные волокнистые материалы;

² Увеличение эффекта по данному классу веществ.

Аналогичным с индивидуальными средствами защиты органов дыхания образом, снаряжаются коллективные средства защиты органов дыхания. К оборудованию для очистки воздуха в защитных сооружениях гражданской обороны и оборонной техники относятся фильтровентиляционные и регенеративные установки и фильтры, [3], такие, как ФП-300, ФПУ-200, ФП-100, ФГ-70, ФП-100 ССЭ, ФП-300 ССЭ, ФМШ, ФМК, ДФПТ и другие марки фильтров.

Таблица 2. Защитные свойства респиратора с СФМ-АВК по тест-

веществам при скорости газовоздушного потока 30 дм³/мин

Тест-вещество	Концентрация, мг/м ³	Время защитного действия, мин
Циклогексан	400	21–24
Аммиак	100	40–50
Хлор	15	Более 160

Например, фильтр-поглотитель, унифицированный ФПУ-200 (рис. 1) [4, 5] предназначен для очистки воздуха от отравляющих веществ, радиоактивной пыли, бактериальных средств, а также от ядовитых и нейтральных дымов и содержит для этой цели в своем составе уголь-катализатор.



Рис. 1. Фильтр-поглотитель, унифицированный ФПУ-200

На передвижных объектах наземного базирования используются фильтры-поглотители (ФП-100У, ФПУ-200, ФП-300), которые представляют собой герметичные металлические цилиндры с крышкой и днищем, снаряженные фильтрующим материалом и углем-катализатором [5]. В качестве поглотителей – в установках используются катализаторы К-5М и КТ-4 на основе активного угля [4].

Защитные сорбционно-активные ткани, костюмы и покрытия

Волокнистые тканые и нетканые материалы формируются на основе тонких нитей, толщина которых, как правило, варьируется в диапазоне 10–20 мкм. В связи с этим, данные материалы характеризуются гораздо более высокими кинетическими, и, как следствие, динамическими показателями процесса адсорбции по сравнению с формованными адсорбентами (активными углями), фракция которых варьируется в диапазоне 0.5–5.0 мм.

Пористая структура углеродных эластичных волокнистых материалов представлена значительным объемом сорбирующих пор, включая объемы

микро- и мезопор и высокой характеристической энергией адсорбции (табл.3) [6].

Большой интерес представляют активированные вискозные углеродные волокна. При диаметре элементарного волокна равного 6–10 мкм, волокна и ткани на их основе обладают удельной поверхностью в диапазоне 700–2000 м²/г, объемом сорбционных пор равным 0.3–0.9 см³/г. Толщина тканей, лент составляет 0.15–1.4 мм, толщина нетканого материала варьируется в диапазоне 1.5–3.0 мм, ширина достигает 2–90 см. Материалы представлены марками активированного углеволокна Бусофит Т-1, Бусофит-Т, Бусофит ТМ-4, АУТ-М, АУТ-МИ, Карбопон-Актив, САУТ-1С. они могут применяться в качестве фильтров для доочистки питьевой воды, фильтрации водки, очистки пищевых кислот, использоваться как нефтеловушки, для регенерации гальванических растворов, очистки воздуха в поглотителях воздуха, для изготовления заживляющих салфеток для лечения гнойных ран и ожогов, а также для получения высокоэффективных ионисторов (супер-конденсаторов).

Таблица 3. Параметры пористой структуры волокнистых углеродных

Марка	V_{Σ}	V _{ми}	$V_{\rm Me}$	V _{ма}	Ε,	$R \cdot 10^{-1}$,
адсорбента		СМ	кДж/моль	HM		
TCA	0.75–0.85	0.32-0.35	0.13-0.15	0.30-0.35	25.8–24.0	5.6–5.8
AMT	0.81–1.19	0.45-0.53	0.24-0.30	0.25-0.36	23.4–20.2	4.6–5.6
КНМ	0.49–0.58	0.08-0.10	0.10-0.12	0.31-0.35	31.2–30.5	3.3–3.4
AHM	0.60-0.68	0.25-0.31	0.08-0.15	0.35-0.36	29.4–28.3	3.5-4.0
АУЛ	0.85–0.98	0.45-0.55	0.20-0.23	0.20-0.25	21.5–19.2	6.3–6.8

адсорбентов

ТСА – ткань сорбционно-активная;

АМТ – активированная многослойная ткань;

АНМ – активированный нетканый материал.

КНМ – катодный нетканый материал. Применяется в качестве объемных электродов для электролитического извлечения благородных, редких и цветных металлов из низкоконцентрированных растворов (0.2–2.0 г/л);

АУЛ – активная угольная лента. Применяется для изготовления рабочих электродов жидкостных конденсаторов.

Углеволокнистый сорбент – ткань «САУТ-1С», предназначенный для использования в средствах химической защиты, получается на основе ткани из вискозной технической нити в процессе карбонизации и активации. Кроме данного направления, материал может применяться для изготовления ионисторов, или суперконденсаторов на двойном электрическом слое (EDLC), для снаряжения фильтров тонкой очистки воды, фильтров для газоочистки при сварочных работах и фильтров для курительных комнат. Основные характеристики материала представлены в табл. 4.

Важнейшим направлением применения волокнистых сорбционноактивных углеродных материалов является их использование для изготовления средств индивидуальной защиты и фильтрующей защитной одежды (ФЗО) для работы в условиях контакта со СДЯВ. Аналитический обзор [7] показывает, что защитная одежда, предохраняющая от термического воздействия и химических веществ, представляет собой пакет материалов из трех слоев, один из которых содержит активированные углеродные волокна в виде тканей полотняного, саржевого и других переплетений.

Таблица 4. Характеристики сорбционно-активной углеволокнистой ткани «САУТ-1С»

Поверхностная плотност	130 ± 20	
Адсорбционная	по метиленовому голубому, мг/г	200
активность, не менее	по йоду, %	105
Предельный объем сорби	0.45	
бензола, cm^3/r , не менее	0,45	

Костюмы ФЗО-МП, ФЗО-МП-2, ФЗО-МП-2 обладают высокой защитной мощностью и предназначены для эксплуатации в условиях значительного превышения ПДК в воздухе рабочей зоны. Они могут использоваться в комплекте с респираторами И фильтрующими или изолирующими противогазами (рис. 2). За счет присутствующего в костюме фильтрующесорбирующего слоя обеспечивается защита кожных покровов человека от воздействия паров веществ 1-11 классов опасности кожно-резорбтивного действия (аммиак, хлор, гидразин, алифатические амины, фенолы и их производные, окислы азота, сероводорода и др.). Время защитного действия от паров гидразина, несимметричного диметилгидразина, триэтиламина, тетраоксида азота при концентрации 0.1 мг/л не менее 150 мин., насыщенных паров фенола не менее 60 мин. Кислотопроницаемость (кислоты с концентрацией до 50%) не менее 6 ч. Химзащитная ткань обладает также фунгицидными и бактерицидными свойствами.



Рис. 2. Костюмы, использующиеся в комплекте с респираторами и фильтрующими или изолирующими противогазами.

Технологический прием получения тканых эластичных материалов, в состав которых входит высокоактивный адсорбент, был реализован с использованием сферических сорбирующих углеродных адсорбентов (рис. 3), полученных на кафедре «Химии и технологии материалов изделий сорбционной техники» (ХТМИСТ) Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета) – СПбГТИ(ТУ) [8, 9]. Характеристики данного сферического активного угля (САУ) в сравнении с активными углями аналогичного состава приведены в табл. 5. Сравнительный анализ показал, что разработанные САУ не уступают углям аналогичного состава (АГ-3 и АГ-5) по характеристикам пористой структуры, но значительно превосходят их по прочности.

Сферическая форма гранул обеспечивает, наряду с прочностью материала - основы, минимальное истирание и ломкость при расположении на поверхности эластичного тканого материала, который может использоваться при изготовлении защитных костюмов, применяться в виде аппликационных материалов и пр.



Рис. 3. *а* – сферический углеродный адсорбент (фракция 0.3–0.5 мм), нанесенный на тканую основу (фото уменьшено в 2 раза); *б.* увеличение в 2 раза.

Ofpapeu	$V_{\rm MH}$,	W_S ,	V_{Σ} ,	<i>S</i> ,	П,	A^d ,	Ι,	МΓ,	<i>R</i> ,
Ооразец	см ³ /г	см ³ /г	см ³ /г	M^2/Γ	%	%	%	$M\Gamma/\Gamma$	Па
САУ	0.31	0.47	0.90	1200	90	6	70	186	70
АГ-3	0.30	0.39	0.81	1150	75	21	58	210	65
АГ-5	0.30	0.46	0.96	1450	75	17	62	225	70
Примечание: A ^d – зольность; I – сорбционная емкость по йоду; МГ –									

Таблица 5. Основные характеристики сферических активных углей и промышленных активных углей марок АГ-3 и АГ-5

сорбционная емкость по метиленовому голубому; R – аэродинамическое сопротивление (фракция (1–1.5) мм, скорость 0.5 л/мин · см², $h_{cn} = 5$ см).

Очистка воздушных выбросов от вредных и токсичных соединений

Основными компонентами, загрязняющими окружающую среду вследствие жизнедеятельности человека, являются органические соединения, в том числе содержащие в своем составе азот, серу и галогены, и газообразные оксиды тех же элементов. Наиболее токсичными и масштабными соединениями являются серосодержащие органические соединения.

Для поглощения диоксида серы из воздуха наибольшее применение нашли активные угли [10, 11, 12], которые наряду с адсорбцией диоксида серы на активной поверхности способствуют каталитической трансформации SO₂ в SO₃ по следующей реакции: SO₂ + $1/2O_2 \rightarrow SO_3$. Далее, при взаимодействии с водой серный ангидрид превращается в серную кислоту: SO₃+H₂O \rightarrow H₂SO₄ [13]. В приведенных выше работах изучена возможность применения для адсорбции диоксида серы отечественных активных углей, таких как AP-A, AP-B, AГ-3, AГ-5, ФАС, СКТ.

Очистка воздуха от диоксида серы на активных углях в промышленных масштабах реализуется различными методами [14]. К ним относятся методы Хитачи («Hitashi», Япония), Райнлюфт («Reinluft», Германия), Вестфако («Westvaco», США) и другие.

Метод «Хитачи» [14], реализуется при температуре выше 100 °С. На первой стадии происходит поглощение диоксида серы (исходная концентрация $C_0 = 1.8\%$) активным углем в адсорбере с высотой слоя активного угля L = 11.2м и диаметром D = 5 м, $\tau_{a,c} = 30$ ч, после чего адсорбер переводится в стадию промывки. В результате образуется серная кислота с начальной концентрацией $C_{\text{к-ты}} = 20\%$ и далее упаривается до $C_{\text{цел. к-ты}} = 70\%$. Степень очистки воздуха достигает 90%.

Близким по химической сущности является процесс «Лурги» (Германия) [15]. Газ, содержащий диоксид серы, поступает в адсорбер с активным углем, непрерывно орошаемый водой. Оптимальным значением температуры является интервал 65–80 °C. Степень очистки воздуха данным методом достигает 98–99%.

Метод «Райнлюфт» [14] также предполагает углеродных пористых материалов. Регенерацию активного угля проводят испарением серной кислоты при 400 °C. Расход активного угля при этом составляет 0.2 кг/кг SO₂. Достаточно высокий по стоимости активный уголь может быть заменен коксом или полукоксом.

Фирмой «Бергбау-Форшунг» в Германии предложены два варианта реализации процесса очистки воздуха от диоксида серы на активных углях непрерывным методом. При этом используются два способа регенерации активного угля. Один из них связан с термическим воздействием на адсорбент, а второй использует метод экстракции с помощью воды.

Очистка газов от диоксида серы с содержанием $C_0 = 1.3-1.5\%$ с целью получения высококонцентрированного газового потока SO₂ для получения серы в свободном состоянии S⁰ (в методе Клауса) реализуется с использованием процесса, разработанного фирмой «Вестфако» («Westvaco») США [14]. Процесс протекает в кипящем слое активного угля. Полученный в результате осуществления данной технологии диоксид серы с содержанием 88% масс.

является целевым продуктом для процесса Клауса. Суммарная реакция процесса с получением товарной серы выражается следующим образом: $SO_2 + 1/2O_2 + 3H_2 \rightarrow S + 3H_2O$. Водород для этой реакции получают в газогенераторе твердого топлива в результате конверсии природного газа или нефти.

Сероводород (H_2S) и сероуглерод (CS_2) используются в промышленности в качестве растворителей в производстве химических волокон. Очистка газовоздушного потока от сероводорода и сероуглерода реализуется фирмой «Пинч-Бамаг» («Pintsch Bamag»), Германия с использованием активных углей. Воздух, содержащий примеси, пропускают через один или несколько параллельно включенных адсорберов с активным углем. На активном угле происходит физическая адсорбция CS_2 . При этом могут протекать побочные экзотермические реакции:

$$H_2S + 1/2O_2 \rightarrow S + H_2O + 220$$
кДж
 $H_2S + 2O_2 \rightarrow H_2SO_4 + 790$ кДж
 $CS_2 + 2 H_2O \rightarrow CO_2 + 2 H_2S$

Как правило, эти реакции идут на высокозольных активных углях. Уменьшение содержания золы в угле дает возможность стабилизировать процесс и снизить образование серной кислоты. Также образующуюся серную кислоту нейтрализуют аммиаком (NH₃ - 0.1 г/м³ газа), который примешивают к воздуху. При этом активность активного угля по CS₂ падает менее резко, чем без нейтрализации. При начальном содержании сероводорода $C_0 = 10-13$ г/м³ температура активного угля составляет $T_{AY} = 70-100$ °C. Равновесная сорбционная емкость активного угля по элементной сере в этих условиях может достигать a = 150%, но в промышленных условиях и концентрациях емкость угля примерно равняется 80%.

Сорбционная очистка питьевой и сточных вод

Активные угли широко применяются для очистки питьевой и сточной воды преимущественно от органических соединений. Для этой цели

используется широкий ассортимент активных углей как отечественного, так и зарубежного производства [1].

Сорбционная очистка в водоподготовке

Как правило, масштабную очистку воды питьевого назначения производят специализированные структуры - городские Водоканалы. Особенностью применения активных углей является их использование на стадии финишной очистки воды, а также перспектива восстановления их свойств путем проведения регенерации или реактивации.

Примером использования активных углей для масштабной доочистки воды с дальнейшим восстановлением их свойств являются, в частности, результаты работ, выполненных совместно кафедрой ХТМИСТ СПбГТИ(ТУ), ГУП «Водоканал Санкт-Петербурга» (Южная водопроводная станция, блок К-6), ЗАО «Полихим», г.Сосновый Бор, Ленинградской обл. и Центра исследования и контроля воды (ЦИКВ), Санкт-Петербург.

Блок сорбционной очистки К-6 ЮВС ГУП «Санкт-Петербурга» представляет собой 20 фильтров с общей площадью фильтрации 2112 м², обеспечивающих эффективную очистку воды при максимальном расходе 462500 м³/сутки. В адсорберах используется двухслойная система, состоящая из ГАУ марки Filtrasorb TL 830, высотой 1.2 м, и песчаного слоя (0.6 м).

Для исходного активного угля были определены его основные характеристики (табл. 6) и далее, на основании анализа воды до и после слоя активного угля и его текущих характеристик был установлен ресурс угля, который составил 3,0 года, что соответствует заявленному ресурсу производителя.

Многократное использование активного угля, как и иных адсорбентов для сорбционной очистки значительно повышает экономические показатели процесса. Как показали лабораторные эксперименты, проведенные на кафедре ХТМИСТ СПбГТИ(ТУ), регенерация активного угля щелочными растворами не

приводит к восстановлению сорбционной активности материала (табл. 6). Проведение термической реактивации углеродного адсорбента водяным паром при температуре 750–850 °C дает возможность получить более приемлемые результаты. Как видно из табл. 6, объем сорбирующих пор реактивированного адсорбента несколько превышает аналогичную характеристику исходного угля. При этом в значительной степени восстанавливается сорбционная активность материала по МГ, однако сорбционная способность по йоду достигает уровня исходного материала только при высоких температурах обработки.

1 1					2		-	1
Образец / условия	$V_{\Sigma},$ cm ³ /r	<i>W_S</i> , см ³ /г	$V_{_{\rm MH}},$ cm ³ /г	$V_{\rm Me}, \ { m cm}^3/\Gamma$	<i>Е</i> , кДж/моль	ЙЧ, мг/г	а по МГ, мг/г	Мех. прочность, %
Исходный	0.70	0.41	0.35	0.06	22.9	923	195	84
Отработанный	0.68	0.39	0.34	0.05	21.1	749	84	82
После регенерации	0.63	0.42	0.35	0.07	25.2	811	171	80
Реактивация 500 °C 1 час	0.74	0.43	0.36	0.07	25.6	814	276	81
Реактивация 700 °C 1 час	0.81	0.48	0.37	0.11	25.4	913	293	80
Реактивация 800 °C 30 мин	0.80	0.44	0.37	0.07	25.8	971	257	79

Таблица 6. Параметры пористой структуры активных углей, регенерированных и реактивированных в условиях лаборатории

В соответствии с этими результатами, реактивация отработанного угля объемом 1 м³ в промышленных печах ЗАО «Полихим», г.Сосновый Бор Ленинградской обл. осуществлялась при температурах 750–850 °С водяным пар, что привело к значительному повышению объема сорбирующих пор, особенно микропор (табл. 7).

Наряду с этим, из табл. 7 следует, что в процессе реактивации восстанавливается и даже повышается, по сравнению с образцом свежего ГАУ, сорбционная активность по метиленовому голубому и значение йодного числа.

	V	W	V	V	F	йц	а по	Mex.
Образец	v_{Σ} ,	<i>w_s</i> , см ³ /г	ν _{ми} , см ³ /г	cm^3/Γ	∠, кДж/моль	мг/г	МΓ,	прочность
	см /г						$M\Gamma/\Gamma$	%
Исходный	0.80	0.47	0.38	0.09	25.4	927	198	84
Отработанный	0.55	0.43	0.36	0.07	20.8	759	98	80
ПП	0.79	0.51	0.46	0.05	25.6	1080	213	78
Отработанный	0.50	0.41	0.36	0.05	20.2	689	94	85
Однократная (П)	0.82	0.45	0.42	0.03	22.7	1016	211	80
Двукратная (П)	0.84	0.55	0.50	0.05	26.4	1029	231	79

Таблица 7. Параметры пористой структуры образцов ГАУ Filtrasorb TL-830 до и после полупромышленной (ПП) и промышленной (П) реактивации

Сорбционная очистка сточных вод от различных загрязнителей

Сорбционные технологии используются для удаления различных загрязнителей из бытовых и промышленных сточных вод. Эффективными сорбентами для данной цели являются активированные угли различных марок [16].

В настоящее время имеется значительный опыт глубокой сорбционной очистки сточных вод. Например, в штате Калифорния (США) [17] работает установка производительностью более 35 тыс. м³/сут. Продолжительность контакта воды с активированным углем на этой установке 15–45 мин; ХПК сточных вод снижается с 10–18 до 1–6 мг/л, содержание ПАВ – с 1.1–2.9 до 0.002–0.05 мг/л; в очищенной воде БПК_{полн} составляет менее 1 мг/л.

Одним из эффективных направлений использования активного угля для очистки сточных вод является разработка биосорберов, где за счет контакта сточных вод с активированным углем происходит не только процесс адсорбции органических загрязнений, но и биохимическое окисление в результате развития на активированном угле специфического биоценоза. Причем

эффективность работа биосорбера выше по сравнению с аэротенком в 4-6 раз по ХПК и в 1.6-1.8 раза по БПК [18, 19].

Использование доочистки на активных углях в статических условиях позволяет достичь необходимых показателей по окисляемости, и такие воды могут быть использованы для подпитки систем охлаждающего оборотного водоснабжения (табл. 8).

ruomuju o.200 merta ero mbir bog qupmudebri reekin irponsbogerb nu									
активных углях в статических условиях									
Марка активного]	Эффективность							
угля	исходная	дочищенная	доочистки, %						
	вода	вода							
СКТ	80.4	42.2	47.5						
ОУ	80.4	61.8	23.0						
АГ-5	80.4	39.9	50.3						

Таблица 8 Лоочистка сточных вол фармацевтических произволств на

Одним из центральных направлений применения сорбентов для очистки воды является удаление нефтепродуктов из сточных вод.

Сорбционная емкость активных углей по нефтепродуктам при сорбции из водных растворов представлена в табл. 9 [20].

Таблица 9. Сорбционная емкость активных углей по нефтепродуктам при

сорбции из водных растворов

Марка АУ	AP-3	ΑΓΗ	ΑΓ-5	АГ-3	КАД	ОУ
Сорбционная емкость, мг/г	7.7	7.5	6.6	8.0	14.0	26.0

Применение углеродных адсорбентов в медицине

Возможность извлечения, в том числе селективного, различных соединений из водных сред обусловила применение адсорбционных методов в медицине. Углеродные адсорбенты широко используются в процессах гемосорбции, энтеросорбции, ликворосорбции, плазмосорбции, в качестве аппликационных материалов и т. п.

Гемосорбция

1. Нормальная жизнедеятельность организма может нарушаться при избытке в крови разнообразных продуктов обмена, а также ядовитых и лекарственных веществ. Для большинства патологических процессов, известен лишь ориентировочный набор веществ, с появлением или повышением концентрации которых связывают те или иные проявления заболевания. Неспецифические сорбенты, такие, как активные угли, с широким спектром действия в ряде случаев более выгодны, чем селективные к тем, или иным веществам [21]. В качестве основных сорбентов для удаления этих компонентов используются активированные угли марок АР-3, СКТ-6А, ИГИ, СКН и др.

В табл. 10 иллюстрируется процесс извлечения билирубина неселективными углеродными адсорбентами путем сопоставления результатов расчета мольного соотношения альбумин/билирубин в исходной плазме крови и в фазе сорбента после часовой перфузии плазмы через колонку.

Энтеросорбция

Энтеросорбция – метод, основанный на связывании и выведении из желудочно-кишечного тракта (ЖКТ) с лечебной или профилактической целью эндогенных и экзогенных веществ, надмолекулярных структур и клеток.

Таблица 10. Сорбция альбумина и непрямого билирубина из плазмы новорожденных с гемолитической болезнью углеродными гемосорбентами

Сорбент	Количество с вещества в колонку, об	орбированного 1 мкмоль на ъемом 100 мл	Коэффи	γ ₀	
	альбумин	непрямой билирубин	плазмы сорбента		
СКН-К	8±5	9±3	2.79	0.89	3.13
СКТ-6А	13±7	10±3	2.72	1.30	2.09
AP-3	16±7	8±3	2.93	2.00	1.47

Основным адсорбентом, применяющимся в энтеросорбции является активный уголь. Перечень патологических состояний, нивелирующихся с использованием активных углей огромен. К ним относятся следующие заболевания, лечение которых проводится с применением активных углей в сочетании с другими адсорбентами [22]: бронхиальная астма (для лечения применяется активный уголь СКН (40-90 мл) и полифепан (1 г/кг)), псориаз (СКН в сочетании с аппликацией аффинными сорбентами), сердечнососудистые заболевания: атеросклероз, ИБС. инфаркт миокарда, гипертоническая болезнь (ИГИ, СКН, АУВ, полифепан 0.5 г/кг, специфические сорбенты), заболевания печени: вирусный гепатит, хронический гепатит, циррозы (СКН 45 мл, полифепан 0.5–1 г/кг), острый панкреатит (СКН 90–100, полифепан 30-80 г), гнойный перитонит (энтеродез 100-120 г, СКН 80-100 мл, полифепан, аэросил 0.5–1 г/кг), осложненные гнойные раны с септическими проявлениями (СКН 20-40 мл, полифепан 40-70 г), онкологические заболевания на фоне химио- и лучевой терапии (СКН 45 мл, полифепан 0.5-1 г/кг), осложнения язвенной болезни желудка, болезнь оперированного желудка (СКН-П 0,7 мл/кг, энтеродез 100–200 мл 30% раствора, полифепан 0.5–1 г/кг), почечная недостаточность (СКН, СКТ 0.3-0.7 г/кг), различные острые инфекционные заболевания (СКН), неспецифический язвенный колит (СКН, СУМС, полифепан 0.5-1 г/кг), экзотоксикозы (свинец, алкоголь, медикаменты, соли тяжелых металлов и др.) (СКН-П, ваулен 0.3-1.2 г/кг, полифепан), парадонтит, периодонтит, пародонтоз (АУВМ, СКН, СКС 30-70 г в сочетании с аппликационной терапией), местное применение сорбентов для лечения кожных заболеваний (СКН, ваулен, аэросил (оксил), полифепан и др.).

Аппликационные сорбирующие материалы

Аппликационное использование адсорбента, т.е. прямое наложение сорбента на раны, язвы, кожные поражения имеет своим истоком еще рекомендации Гиппократа и других врачей древности. В настоящее время для

этого используют углесорбционные повязки (аппликации), активным началом в которых, являются зерненые сорбенты, ткани, волокна, нити, углеродный войлок. Повязки готовят таким образом, чтобы ими можно было покрыть раны любой формы. При наложении повязок наблюдается адсорбционное удаление токсинов, обеззараживание, всасывание выделяющейся раневой жидкости и др. Аппликационная терапия, использующая различные виды углесорбционных повязок, оказалась весьма эффективной при лечении раневых инфекций, ожоговых болезней, кожных заболеваний.

Сорбционно-каталитическая очистка почв и грунтов от токсичных соединений

Токсичными химическими соединениями, требующими удаления из почв и грунтов, являются различные органические и неорганические соединения. К органическим загрязняющим соединениям относятся в основном гербициды, пестициды, дефолианты, галоген-, сера- и азотсодержащие соединения, а также нефтепродукты. Неорганические загрязнители представлены ионами металлов и анионами минеральных кислот.

Очистка почв от гербицидов и пестицидов

Ассортимент сельскохозяйственных гербицидов очень велик. Структура некоторых из широко применяемых гербицидов данного назначения приведена ниже (рис. 4) [23].



Рис. 4. Структурные формулы некоторых гербицидов, применяющихся в сельском хозяйстве.

Для очистки почв от гербицидов могут применяться как химические (реагентные), так и физико-химические (адсорбционные и сорбционнокаталитические) методы. Адсорбционный метод является универсальным и предусматривает адсорбционное связывание гербицидов на активной поверхности адсорбентов, как правило, на активированном угле, или активном угле с введенными в его состав химическими добавками, представляющими собой каталитически активные вещества, ускоряющие разложение гербицидов, функцию микроудобрений. Влияние добавки а также выполняющие детоксиканта на основе активированного угля, разработанного на кафедре сорбционной техники СПбГТИ(ТУ) на зеленую массу растений при использовании сельскохозяйственных гербицидов приведено в табл. 11 [24].

Адсорбционный метод очистки почв от гербицидов может быть использован для нейтрализации и более сильных гербицидов, таких, например, как пиклорам [25]. Адсорбционная способность отечественных активированных углей по пиклораму довольно высока и составляет следующие величины: БАУ –

21 мг/г; АР-3 – 35 мг/г; КАД_{МОЛОТЫЙ} – 64 мг/г; АГ-5 – 107 мг/г; СКТ-5 – 114 мг/г.

		/	
Культура/ гербицид	Доза гербицида, кг/га	Доза детоксиканта, кг/га	Вес растений по отношению к контролю
Зе	рновые культ	уры	
Пшеница яровая	4.0	_	78
«Ленинградка»/дикуран	4.0	50	129
Пшеница яровая	4.0	-	74
«Ленинградка»/игран	4.0	50	129
Of	вощные культ	туры	
Капуста белокочанная	4.0	_	87
«Амагер»/девринол	4.0	50	126
Морковь	3.0	_	78
«Нантская»/линурон	3.0	50	132

Таблица 11.Влияние применения детоксиканта на основе активированного угля на сырой вес растений (контроль – отсутствие гербицида и детоксиканта)

Разложение высокотоксичных компонентов в почвах

Наряду с гербицидами, в почву попадают высокотоксичные органические соединения, например, выполняющий функцию горючего компонента ракетных топлив несимметричный диметилгидразин – (CH₃)₂NNH₂ (HДМГ) [26]. Для его разложения могут использоваться различные методы, например, термический (огневой), химический, сорбционный, каталитический, примеры реализации приведены в табл. 12 [27, 28].

Таблица 12.	Сравнительные	методы обезв	реживания НДМГ
,			· / /

Способ	Термичес- кий	Химический (хлорные	Сорбционный (углеродные	Сорбционно- каталитический (каталитические
	(огневой)	окислители)	адсорбенты)	добавки на
				активном угле)

Остаточное количество НДМГ в почве, %	25	10	72 (в том числе в адсорбирован ном виде)	6	
Выделение токсичных соединений в атмосферу, %	25–30	10–15	_	_	
Биологическая активность почвы после воздействия	Не сохраняется		Сохраняется		
Необходимость дополнительной обработки почвы	Требуется дополнительная подсыпка свежего слоя почвы		Не требуется		
Образование новых соединений	Не образу- ются	Нитрозодиметил -амин, тетраме- тилтетразен, HCl	Не образуются	Формальдегид, диметиламин, аммиак	

Как видно из табл. 12, наиболее перспективным для разложения НДМГ в почве является применение пористых материалов, таких, как активные угли и адсорбенты с нанесенными на активную поверхность каталитическими добавками, способствующими разложению НДМГ. Неразложившийся НДМГ, находящийся в порах адсорбентов, постепенно разлагается или дозируется в почву в течение длительного времени, не причиняя значительного вреда. Образовавшиеся же в процессе каталитической деструкции соединения в количестве до 65% от начальной массы НДМГ характеризуются низкой токсичностью.

Очистка моторных топлив от ароматических и серосодержащих

соединений

В последнее десятилетие во многих странах предъявляются все более жесткие требования к качеству моторных топлив. Например, в США и ЕС (Европейский стандарт EN 590:2010), действуют стандарты, согласно которым

содержание сернистых соединений в топливах в пересчете на серу не должно превышать 10 ppm (мг серы/кг топлива). Еще одной важной характеристикой дизельных топлив является содержание в них ароматических соединений. Регулирование содержания ароматических и сернистых соединений в моторных топливах является одним из способов решения задачи сохранения экологического здоровья планеты [29, 30].

Очистка топлив от ароматических соединений

Метод деароматизации адсорбентами (адсорбционная деароматизация) обладает высокой избирательной способностью, возможностью полного освобождения топлива от ароматики, химическая неизменяемость компонентов обрабатываемого продукта в процессе обработки, регенерируемость адсорбента, простота применяемой аппаратуры и другие.

В работах, проведенных на кафедре ХТМИСТ СПбГТИ(ТУ) [31], показана перспективность применения активных углей для очистки нормальных парафинов от ароматических соединений до концентраций < 0.01% масс. При повышении содержания ароматики в н-алканах (предочистка) сорбционная емкость активных углей превосходила аналогичную характеристику цеолитов (табл. 13) более чем в два раза.

Таблица 13.Сорбционная емкость активных углей и цеолитов по ароматическим соединениям в статических условиях

	Сорбционная емкость (мг/г),			
Адсорбенты	ты при массовой доле аренов (% масс.) при T = 25 °C.			
	0.01	0.15	0.50	
NaX _{cфep}	2.5	38	125	
СКТ-6	2.4	48	260	

В работе [32] была рассмотрена адсорбция ароматических соединений на активных углях различных марок. Среди последних были выбраны 2 марки: БАУ и АР-3. Был проведен ряд экспериментов, из которых следует, что увеличение температуры процесса от 20 до 120 °C ведет к снижению равновесной емкости на 15–25%, увеличение – до 60 °C – на 2–5%. Это свидетельствует о том, что оптимальным является проведение процесса при температуре от 20 до 60 °C. Регенерация проводилась в аппарате Сокслета ацетоном, расход десорбента – 500%. Далее ацетон подвергали разгонке. Отмытый ацетон направлялся на десорбцию. В табл. 14 приведена характеристика цикловой работы на активированных углях.

Цикл	<i>а</i> , мг/г		Степень регенерации, %	
регенерации	AP-3	БАУ	AP-3	БАУ
0	74.0	90.1	_	_
1	74.0	90.1	100	100
5	71.0	87.4	96.0	97.1
10	68.0	85.5	92.0	95.1
16	61.0	76.5	82.0	85.0
20	61.0	76.5	82.0	85.0

Таблица 14. Характеристика цикловой работы

Адсорбционная сероочистка дизельного газоконденсатного топлива

В промышленности сероочистку углеводородных топлив осуществляют методом гидроочистки [33], что недостаточно приемлемо как экономически, так в связи с невозможностью глубокой очистки. Альтернативным способом сероочистки является адсорбция. Одним из перспективных адсорбентов для этой цели является активный уголь (табл. 15) [34]. Иллюстрируется возможность использования адсорбции в качестве дополнительной стадии очистки топлив от остаточного содержания сернистых соединений, представленных в основном бензо- и дибензопроизводными тиофена, после процедуры гидроочистки [35]. Так в работе [36] показано применение адсорбционной сероочистки с использованием волокон активированного угля в качестве эффективного способа доочистки газойля, прошедшего предварительную гидроочистку.

Таблица 15. Характеристики углеродного адсорбента при очистке дизельного топлива от серы

Адсорбент	<i>S</i> , м²/г	рН	Средний радиус пор, нм	[<i>S</i>], мг/кг (б=18%)	φ,%	<i>а</i> , мг/г
БАУ-А	420	_	2.5	57	15	0.05

Обозначения: *S*, м²/г – удельная площадь поверхности адсорбента; pH – показатель кислотности воды, прошедшей контакт с адсорбентом (характеризует наличие гидроксильных групп на поверхности адсорбента); [*S*], мг/кг – остаточное содержание общей серы в очищенном топливе, δ – предельная относительная погрешность; φ, % – эффективность.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенные выше материалы характеризуют широчайший круг проблем, решаемый с применением углеродных адсорбентов. Научные основы данных процессов были заложены и развиты академиком М.М.Дубининым, что позволяет реализовать технологии применения углеродных адсорбентов с максимальной эффективностью.

Литература

1. Мухин В. М., Курилкин А. А., Воропаева Н. Л., Лексюкова К. В., Учанов П. В. Место активных углей в экологии и экономике, новые технологии их

производства // Сорбционные и хроматографические процессы. 2016. Т. 16, № 3. С. 346–353

2. Тарковская И. А. Окисленный уголь. К.: Наук. думка, 1981. 197 с.

3. Коробейникова А. В., Колосенцев С. Д., Подплетнева Г. В., Астахов В. С. Сорбционно-фильтрующие материалы широкого спектра действия для применения в облегченных респираторах // Безопасность жизнедеятельности. 2011. Т. 126, № 6. С. 2–7.

4. КПО 06.04.09-04 Фильтры.

http://meganorm.ru/Index2/1/4293853/4293853095.htm

5. Зелинский групп. Средства коллективной защиты. Каталог 2019. https://zelinskygroup.com/upload/Katalog skz ru.pdf

6. Олонцев В. Ф., Минькова А. А., Генералова К. Н. Нанопористые углеродные волокнистые Адсорбенты и хемосорбенты для применения В сорбционной и экологической технике // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Химическая технология и биотехнология. 2013. № 1. С. 179–190.

7. *Фатхутдинов Р. Х., Гайдай В. В., Миронова О. Ю., Ковальчук А. Н.* Новые перспективы в создании материалов для защитной одежды на базе достижений инновационных технологий // Бутлеровские сообщения. 2007. Т.11, № 3. С.10–37.

8. Соловей В.Н., Самонин В.В., Спиридонова Е.А., Хрылова Е.Д. Применение жидкостной грануляции для получения углеродных сорбентов сферической формы // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). 2015. № 31. С. 84–88.

9. Соловей В. Н., Спиридонова Е. А., Самонин В. В., Хрылова Е. Д., Подвязников М. Л. Получение гранулированного углеродного сорбента сферической формы // Журнал прикладной химии. 2016. Т. 89. Вып. 7. С. 85–92.

10. Олонцев В. Ф. Техническая химия углеродных адсорбентов: Проблемы и перспективы // Химическая промышленность сегодня. 2003. №8. С. 18.

11. Григорьев Л. Н., Анушин И. Н., Шанова О. А., Костина Д. А. Адсорбционная очистка воздуха от диоксида серы при низких концентрациях // Известия высших учебных заведений. Лесной журнал. 2008. № 5. С. 122–129.

12. Ануров С. А. Физико-химические аспекты адсорбции диоксида серы углеродными адсорбентами // Успехи химии. 1996. №8. С.718–732.

13. Котова Н. Н. Экстракционная регенерация активного угля в процессах очистки газовых выбросов от диоксида серы. Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. Дзержинск, 2013. 188 с.

14. Родионов А. И., Клушин В. Н., Систер В. Г. Технологические процессы экологической безопасности: (Основы энвайронменталистики) : Калуга: Н. Бочкарева, 2000. 799 с.

15. Кельцев Н. В. Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1984. 512 с.

16. Технический справочник по обработке воды / науч. ред.: М. И. Алексеев, В. Г. Иванов, А. М. Курганов, Г. П. Медведев, Б. Г. Мишуков, Ю.А. Феофанов, Л. И. Цветкова, Н. А. Черников. СПб.: Новый журнал. 2007.

17. Яковлев С. В., Карелин Я. А., Ласков Ю. М., Воронов Ю. В. Очистка производственных сточных вод. Под ред. С. В. Яковлева. М.: Стройиздат, 1985. 335 с.

18. *Рымовская М. В., Ручай Н. С.* Биосорбционная очистка сточной воды производства полимеров // Биотехнология. 2008. № 2. С. 51–58.

19. *Кошкина Л. Ю.*, *Сироткин А. С.* Биосорбционная очистка ПАВсодержащих сточных вод с микробной регенерацией адсорбента // Химическая промышленность. 2001. № 9. С. 40–42.

20. Водоподготовка: Справочник. Под ред. С. Е. Беликова. М.: Аква-Терм, 2007. 240 с.

21. Тарковская И. А. Сто «профессий» угля. Киев: Наукова Думка, 1990. 200 с.

22. Энтеросорбция. Под ред. Н. А.Белякова. Л.: Центр сорбционных технологий, 1991. 336 с

23. Захаренко В. А. Гербициды. М.: Агропромиздат, 1990. 240 с.

24. Самонин В. В., Ведерникова О. Н., Невзорова Л. И., Ивахнюк Г. К., Федоров Н. Ф. Защита растений углеродными адсорбентами от повреждений некоторыми гербицидами. Деп. в ВИНИТИ, 14.07.87, № 5046-В87. Аннотир. в указателе ВИНИТИ, 1987. № 11. С. 16.

25. Справочникпестициды.ru.Пилокрам.http://www.pesticidy.ru/activesubstance/picloram

26. *Зрелов В. Н., Серегин Е. П.* Жидкие ракетные топлива. М.: Химия, 1975. 320 с.

27. Самонин В. В. Неорганические сорбенты. В кн. Новый справочник химика и технолога. Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ. Ч. І. С.Пб.: АНО НПО Мир и Семья, АНО НПО Профессионал, 2002. С. 363–407.

28. *Родин И. А., Москвин Д. Н., Смоленков А. Д., Шпигун О. А.*, ВЭЖХ-МС исследование превращений несимметричного диметилгидразина в почвах // Журнал физической химии. 2008. Т.82, №6. С. 1039–1044.

29. *Song Ch., Ma X.* New design approaches to ultra-clean diesel fuels by deep desulfurization and deep dearomatization // Applied Catalysis B: Environmental. 2003. V. 41. 207–238.

30. Технический регламент таможенного союза. ТР ТС 013/2011 О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и мазуту. Утвержден Решением Комиссии Таможенного союза от 18 октября 2011 г. № 826, 22 с.

31. Разработка процесса адсорбционной очистки нормальных алканов от ароматических соединений. СПбГТИ(ТУ), Договор № 1197, рук. В. В. Самонин, СПбГТИ(ТУ), 2003. 212 с. *Самонин В. В., Никонова В. Ю.*,

Подвязников М. Л., Григорьева Л. В. Сорбционная очистка предельных углеводородов от ароматических соединений // Журнал прикладной химии. 2011. Т. 84, № 7. С. 1145–1147

32. Величкина Н. Г. Получение жидких парафинов высокой чистоты для биохимического синтеза. Диссертация на соискание степени кандидата технических наук. Л., 1982. 128 с.

33. Гайле А. А., Сайфидинов Б. М. Альтернативные негидрогенизационные методы повышения качества дизельного топлива. СПб.: СПбГТИ(ТУ), 2009. 112 с.

34. Есипова Е. В. Адсорбционная сероочистка дизельного газоконденсатного топлива. Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. Москва, 2015 г. 193 с.

35. Song C. An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel // Catalysis Today. 2003. V. 86, \mathbb{N} 1–4. P. 211–263.

36. Sano Y., Sugahara K., Choi K.-H., Korai Y., Mochida I. Two-step adsorption process for deep desulfurization of diesel oil // Fuel. 2005. V. 84. P. 903–910.

ГЛАВА 2

ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ НА ОСНОВЕ ФУРФУРОЛА

Г.А. Петухова, В.В. Гурьянов, Дубинина Л.А.

Институт физической химии и электрохимии РАН им. А.Н. Фрумкина

e-mail:petukhova_galina@mail.ru

В данной главе рассмотрены особенности пористой структуры и адсорбционные свойства беззольных, уникально высокопрочных углеродных адсорбентов со сфероидальной формой частии, полученных из синтетического сырья – фурфурола. Показано, что адсорбенты характеризуются развитой структурой сорбирующих микро- и мезопор и обладают повышенной гидрофобностью. Данные адсорбенты перспективны для применения в высокоэффективных адсорбционных процессах рекуперации органических растворителей, при получении высокочистых вешеств, очистки газовых выбросов и в ряде других процессов. Особенно высока их эффективность при режимах эксплуатации: адсорбиия жестких в движушемся u псевдоожиженном слоях и при повышенной влажности газового потока. Кроме того, такие свойства сферических углеродных адсорбентов, как высокая химическая чистота, высокая адсорбционная активность no вешествам С различными физико-химическими свойствами. высокая механическая прочность, гладкая, непыляшая поверхность гранул обусловливают перспективность их применения в медицине, например, в процессах гемо- и энтеросорбции при детоксикации организма человека при различных отравлениях и заболеваниях.

Активные угли находят широкое применение в адсорбционных процессах, таких как очистка газовых выбросов, питьевой воды, сточных вод, в адсорбционно-десорбционных системах теплообмена. В каталитических процессах. Стремительно расширяется область их применения в различных химической. отраслях промышленности металлургической, машиностроительной, медицинской, в энергетике, космонавтике, и других, что вызывает необходимость разработки эффективных активных углей (АУ) и углеродных сорбентов на ИХ основе с существенно улучшенными

эксплуатационными свойствами, которым в ряде случаев не удовлетворяют современные промышленные адсорбенты [1, 2].

Так, современные промышленные активные угли (АУ) содержат минеральные примеси, идентифицируемые как зола в количестве от 2,9 до 20 %, что не отвечает требованиям таких областей применения, как химическая технология особо чистых веществ, производство отдельных вилов катализаторов, очистка питьевой и получение сверхчистой воды, воды атомных электростанций, пищевая промышленность, здравоохранение, где углеродные адсорбенты все более широко используются в качестве гемо- и энтеросорбентов для детоксикации организма человека при различных отравлениях и заболеваниях от вредных веществ в результате проведения адсорбционных процессов поглощения последних из крови, лимфы и плазмы.

Кроме того, существенно сдерживает применение большинства существующих марок углеродных адсорбентов в промышленности их низкая механическая прочность на истирание – 60–75 % по ГОСТ 16188-70 [2-4]. Роль механической прочности углеродных адсорбентов особенно велика в процессах непрерывной адсорбции. Эти процессы осуществляются как в движущемся, так и в кипящем слоях и наиболее перспективны для различных областей химической, нефтеперерабатывающей и газовой промышленности. В ряде случаев потери от истирания при использовании углеродных адсорбентов в кипящем и движущемся слоях составляют до 1 % за час работы, т.е. настолько велики, что ухудшение экономических показателей процесса приводит к нецелесообразности их применения.

Важнейшее значение имеет механическая прочность и при использовании активных углей в качестве гемосорбентов. В этом случае они не должны практически выделять в кровь пылевидных частиц и обладать гладкой поверхностью, не травмирующей форменные элементы крови. Применение в таких системах эффективных противопыльных фильтров практически

недопустимо, поскольку они задерживают и коллоидные частицы крови. Гемои энтеросорбенты должны быть особо чистыми (беззольными), высокопрочными, непылящими и адсорбционно-активными адсорбентами. Они должны удовлетворять и ряду специфических медико-технических требований по результатам санитарно-химических, токсикологических, биологических исследований и клинических испытаний.

Огромное значение приобретает в настоящее время потребность в адсорбентах с максимально развитой пористой структурой и удельной поверхностью не менее 1000 -2000 м²/г. Существующий в настоящее время общепринятый подход к получению углеродных адсорбентов включает, как правило, пиролиз разнообразного органического сырья (природный газ, продукты переработки нефти и каменного угля, торф, сапропели, древесина, отходы сельскохозяйственного производства), характеризующегося сложностью и непостоянством состава [5-13]. Кроме того, традиционно используемые высокотемпературные процессы активации технологически трудно контролируемы и не позволяют в широких пределах регулировать свойства и структуру конечных углеродных адсорбентов. Перспективным ЛЛЯ управляемого синтеза углеродных адсорбентов является использование синтетических полимеров, поскольку их состав, структура и чистота легко контролируются при получении в современных технологических процессах. Кроме того полимерные материалы представляют принципиально новую сырьевую базу, включающую отходы многих химических производств, например, отходы резинотехнических изделий, использованной пластиковой тары и отработанных ионообменных смол, что существенно расширяет возможности получения АУ, в том числе с регулируемой пористой структурой.

Особый интерес представляют реакционно-активные полимеры, для которых возможно регулирование температур для формирования углеродных структур [14-20]. К таким веществам относится синтетический мономер

фурфурол – ароматический альдегид с кольцевой структурой, химическая формула $C_5H_4O_2$. Фурфурол является первичным продуктом переработки различных видов и растительного сырья. На сегодняшний день фурфурол широко используется в различных областях – нефтехимии, медицине, сельском хозяйстве и пр.

Получение фурфурола возможно при кипячении с кислотами различных сельскохозяйственных отходов, а также древесины, при этом происходит гидролиз содержащихся в них пентозанов и гексозанов [21, 22]. В результате гидролиза образуются пентозы, такие как арабиноза, ксилоза, которые под действием серной кислоты подвергаются дегидратации, ведущей к образованию фурфурола. При гидролизе гексозаны дают гексозы, такие как глюкоза. Дегидратация гексоз в ходе гидролиза также приводит к образованию фурфурола из оксиметилфурфурола. Постоянный большой интерес к данному веществу и продуктам его распада, которые также востребованы на рынке, обеспечивает его устойчивую производственную базу.

Оригинальная промышленная технология получения практически беззольных, непылящих углеродных адсорбентов ФАС [23] на основе фурфурола позволяет получать материалы со сфероидальной формой частиц, характеризующиеся уникально высокой механической прочностью вплоть до 99 %. Эти адсорбенты (рисунок 1) в настоящее время производятся АО «Электростальским научно-производственным объединением Неорганика».



Рис. 1. Образцы углеродного адсорбента ФАС.

Наличие в России крупнотоннажного производства фурфурола И термореактивный характер мономера, обеспечивающий высокие значения сорбционно-активного обосновывают выхода конечного продукта, перспективность его применения для получения высокоэффективных углеродных адсорбентов. Грануляция сферических гранул из фурфурола с 2-4 % эпоксидной смолы в присутствии серной кислоты как катализатора полимеризации композиции осуществляется в результате осмоления и организации принципиально нового [24] процесса жидкостного формования мономера. Процесс совмещает три обычно традиционно раздельных стадии: осмоления фурфурола в результате реакций поликонденсации; формования смолы в сферический продукт; отверждения сферического продукта.

Если при промышленной поликонденсации фурфурола с целью достижения возможности регулировать процесс и получать стабильные во времени материалы применяют щелочные катализаторы, то в процессе синтеза углеродных адсорбентов используется кислый катализатор. Особенностью отверждения фурфурола в присутствии кислот является наличие резкой, легко фиксируемой границы между жидким и желеобразным состояниями. Время желатинизации фурфурола (τ_{m}) является одним из основных параметров
организации процесса формования сферического продукта. В таблице 1 приведены сравнительные результаты определения времени желатинизации фурфурола в присутствии концентрированных соляной и серной кислот. Представленные данные свидетельствуют о низкой скорости отверждения фурфурола в солянокислой среде. Значительно энергичнее происходит осмоление фурфурола в присутствии серной кислоты. Так, при объемном соотношении компонентов (кислота/фурфурол) 0.1 время отверждения фурфурола с H₂SO₄ в 7 раз меньше, чем в присутствии соляной кислоты.

Объемное комп	соотношение онентов	т _ж , мин.	Объемное соотношение компонентов		τ _ж , мин.
Фурфурол	HCl		Фурфурол	H_2SO_4	
100	7	325	100	2.5	209
100	10	240	100	4	109
100	25	157	100	6	60
100	33	118	100	10	33
100	50	62	100	12	22
100	60	50	100	18	11.5

Таблица 1. Результаты изучения отверждения фурфурола при 25-30 °C в присутствии кислот

Это обусловлено высокой гигроскопичностью серной кислоты, связывающей воду, являющуюся основным продуктом реакции поликонденсации фурфурола. Схема реакции поликонденсации фурфурола с образованием смолы следующая:



Большое влияние на скорость процесса отверждения фурфурола с серной кислотой оказывает температура. С повышением температуры на каждые 10°С скорость процесса возрастает в два раза и вблизи 100°С время желатинизации составляет 20-25 секунд при объемном соотношении кислота/фурфурол - 0.1.

Известно, что фурфурол легко вступает в реакции сополимеризации с различными мономерными и полимерными продуктами. Скорость ряда таких реакций больше скорости гомополимеризации самого фурфурола или ускоряет ее. Установлено, что введение в фурфурол небольших количеств фенола, фурилового спирта, пропилового альдегида, этиленгликоля, формалина, ацетона, фенольных и эпоксидных смол значительно увеличивает скорость отверждения фурфурола в сернокислой среде. Так, введение в композицию от 1 до 10 объемных частей активных добавок (эпоксидная смола или ацетон) резко снижет время желатинизации. Причем, эпоксидная смола марки ЭД-20 по сравнению с ацетоном более активна в процессе отверждения фурфурола. Получены эмпирические зависимости времени желатинизации ($\tau_{\rm m}$) композиций фурфурола от концентрации H₂SO₄ ($C'_{\rm H2SO4}$), ацетона ($C'_{\rm (GH3)2C0}$) и смолы ЭД-20 ($C'_{\rm 3Л-20}$):

$$\tau_{\text{ж}}(\text{мин.}) = -29.9 - 25.7 \cdot lg C'_{\text{H2SO4}} - 6/06 \cdot lg C'_{(\text{CH3})2\text{CO}} \qquad \text{и}$$

$$\tau_{\text{ж}}(\text{мин.}) = -51/4 - 32/1 \cdot lg C'_{\text{H2SO4}} - 12/6 \cdot lg C'_{2\pi-20}.$$

Исследование физико-химическими методами (адсорбционным, ртутной порометрии и рентгеноструктурного анализа) процессов деструкции продуктов формования фурфурола позволило установить, что максимальные потери массы происходят при повышении температуры от 200 до 500°С, а наиболее резкое выделение летучих наблюдается при 400-500 °С вследствие интенсивного разрушения фурановых циклов.

Деструкция полимерной структуры приводит к формированию монодисперсной структуры мезопор (таблица 2), объем и размер которых зависят от химического строения исходных композиций.

Рентгеноструктурный анализ показал, что образование основного объема пор молекулярных размеров связано с началом процесса ароматизации первичной структуры.

Таблица 2. Ртутно-порометрическое исследование развития пористой структуры при карбонизации сформованного сферического адсорбента

<i>Т,</i> °С	Об эк	ъем пор вивален) (см ³ ·г ⁻¹) итных р) в интер адиусов (1	вале нм)	V_{Hg}	Преобладающий	
	5-10	10-25	25-50	50-100	>100		puouye nop, no	
Фу	рфурол	-100, au	етон —	20, серна	я кислот	а — 6 час	т. Объемных	
150	0.024	0.026	0.014	0	0	0.064	-	
300	0.035	0.059	0.006	0.010	0.005	0.115	15.4	
450	0.080	0.152	0.016	0.007	0.005	0.260	15.8	
600	0.080	0.155	0.020	0	0	0.255	12.6	
800	0.039	0.200	0.015	0	0	0.254	15.4	

Как следует из таблицы 3, образец, синтезированный при 550°С, уже не является рентгеноаморфным, а характеризуется наличием пакетов углеродных

сеток и объема микропор, доступного как молекулам бензола, так и молекулам четыреххлористого углерода.

Τ,	d ₀₀₂ ,	L _{C002} ,	La ₁₀₀ ,	р, Содержание упорядоченного		Об микропо	ъем ор, см ³ ·г ⁻¹
°C	НМ	НМ	Нм	г∙см ⁻³	углерода, %	C_6H_6	CCl ₄
200	Рентгеноаморфный				-	0	0
320		Рентгеноа	морфный		-	0	0.01
420		Рентгеноа	морфный		-	0.01	0
550	0.391	1.20	2.97	2.0	23	0.14	0.14
700	0.386	1.09	3.55	2.07	37	0.15	0.11
850	0.386	1.07	3.77	2.10	40	0.16	0.01

Таблица 3. Развитие первичной и микропористой структуры в процессе карбонизации сформованного продукта типа ФАС

Дальнейшее увеличение температуры приводит к упорядочению первичной структуры, что выражается в уменьшении межплоскостных расстояний, увеличении плотности, количества углерода, упорядоченного в пакеты, и их диаметра. Развитие процессов ароматизации структуры с повышением температуры приводит к сужению входов в поры при сохранении и даже некотором увеличении их объема, измеренного по адсорбции паров бензола. Практически полная недоступность объема микропор молекулам CCl₄, свидетельствует о том, что адсорбенты, обработанные при 850°С, обладают молекулярно-ситовыми свойствами к веществам с критическими размерами молекул, равными 0.68 нм и более. На следующих этапах синтеза адсорбентов из фурфурола – циклах активирования карбонизованных гранул во вращающейся печи при 830-850°С в токе углекислого газа и паров воды, развивается преимущественно микропористая структура Технологическая схема процесса формования сферических гранул приведена на рисунке 2.



Рис. 2. Принципиальная технологическая схема промышленной установки жидкостного формования сферического продукта: 1 – реактор, 2 - смеситель, 3 – электронагреватель масла, 4 – эрлифт, 5 – распределитель, 6. 7 – накопители продукта, 8. 9 – вакуумворонки, 10 – аппарат очистки масла, 11 – приемная тележка

Сформованный продукт направляют на дальнейшую обработку, включающую стадии термообработки во вращающихся электропечах и парогазовой активации. Полученный углеродный адсорбент ФАС представляет собой сфероидальные гранулы диаметром 1,5–2,5 мм с гладкой, блестящей и непылящей поверхностью.

Для анализа пористой структуры и адсорбционных свойств адсорбентов применяли адсорбционный, ртутнопорометрический и пикнометрический методы исследования. Для определения параметров микро- и мезопористой адсорбции структуры были измерены изотермы паров бензола на высоковакуумной сорбционной установке с пружинными кварцевыми микровесами с чувствительностью ~ 20 мкг при нагрузке до 0,2 г в интервале относительных давлений от 10⁻⁶ до 1,0. Вакуумирование осуществляли при 673 К и давлении 10⁻³ Па. В аналогичных условиях измерялись изотермы адсорбции паров воды. Ртутнопорометрические измерения проводили на поромере П-3М, позволяющем охарактеризовать объем и распределение пор по размерам в интервале эквивалентных радиусов от 3 до 30000 нм.

На основе положений теории объемного заполнения микропор (TO3M) [25, 26] определяли объем адсорбционного пространства – $w_0 \, \text{см}^3/\text{г}$ и значение характеристической энергии адсорбции бензола $E_0 \, \text{кДж/моль}$. Исходя из модели бесконечных щелевых пор рассчитывали [26-29] размер микропор *H*:

$$H(HM) = 10.8 / E_0^{-2/3}$$
(1)

и значение параметра *N*, определяющего число микропор, приходящихся на единицу длины (1см) модельного сорбента в направлении, перпендикулярном стенкам пор, и характеризующего таким образом развитие в углях системы микропор в процессе их синтеза (парогазовой активации)

$$N = \frac{w_0 + \Delta v}{(w_0 + \Delta v + 1/\rho) \cdot H}.$$
(2)

На рисунке 3 представлен процесс увеличения объема микропор в результате частичного выгорания стенок микропор, сопровождающийся возрастанием их ширины *H* в процессе активации.



Рис. 3. Схема развития при активировании углеродных адсорбентов структуры микропор в соответствии с моделью бесконечных щелевых пор.

Как видно из рисунка, этот процесс не приводит к изменению числа микропор N (1/см). В формуле (2) $\rho = 2,15 \text{ см}^3/\text{г}$ – плотность углеродного материала, а Δv (см³/г) объем недоступных адсорбтиву пор, определяемый на основе пикнометрических исследований:

$$\Delta v = (1/d) - (1/\rho),$$
(3)

где *d* (г/см³) плотность адсорбента, определенная с использованием адсорбтива в качестве пикнометрического вещества. Суммарный объем пор, зольность и прочность адсорбентов определяли в соответствии с ГОСТ.

В таблице 4 представлены параметры пористой структуры сферических углеродных адсорбентов.

Насыпной вес (г/дм ³) - % обгара	Суммарный объем пор, ГОСТ 17219, см ³ /2	w _{0,} см ³ /г	Е ₀ , кДж/моль	Н, нм	∆ v, см ³ /г	N · 10 ⁻⁶ , см ⁻¹	Объем мезопор, см ³ /г (см ³ / см ³)
ФАС 605-10	0,66	0,293	26,7	1,21	0,067	3,61	0,367 (0,220)
ФАС 574-14	0,76	0,340	24,6	1,28	0,064	3,63	0,420 (0,241)
ФАС 509-24	0,92	0,454	20,3	1,45	0,053	3,60	0,466 (0,237)
ФАС 470-30	1,01	0,510	19,4	1,50	0,050	3,65	0,500 (0,235)
ФАС 436-35	1,08	0,555	17,7	1,59	0,050	3,56	0,525 (0,229)
ФАС 405-40	1,22	0,660	17,0	1,63	0,037	3,65	0,560 (0,227)
ФАС 343-49	1,50	0,80	15,3	1,75	0,025	3,64	0,701 (0,240)

Таблица 4. Характеристики пористой структуры активированных сферических углеродных адсорбентов ФАС

Зольность (ГОСТ 12596) адсорбентов ФАС (таблица 5) изменяется в диапазоне 0.01-0,05 %, т.е. все они являются практически беззольными адсорбентами, что обусловлено использованием в качестве сырья синтетического мономера – фурфурола.

Для всех адсорбентов характерно отсутствие объема макропор. При этом в процессе активирования развитие пористой структуры до 1,5 см³/г происходит только в результате возрастания объема сорбирующих микро- и мезопор. Причем возрастание значений объемов мезопор (отнесенных к единице массы) в процессе активирования не вызвано увеличением их линейных размеров или образованием новых мезопор, так как их объемная доля остается практически неизменной (0,22 - 0,24 см³/см³). Следовательно, параметры мезопористой структуры определяются характеристиками пористой структуры исходного карбонизованного материала, а увеличение при активировании значений $V_{\text{ме}}$.

отнесенных к единице массы, обусловлено лишь процессом газификации углерода при развитии микропористой структуры до 0,80 см³/г.

О неизменности размеров мезопор при активировании свидетельствуют также и результаты ртутнопорометрических исследований. Как видно из рисунка 4, интегральные кривые распределения объема пор по эквивалентным радиусам для слабоактивированного угля ФАС 605–10 (кривая 1) и образца ФАС 405–40, активированного до 40 % обгара (кривая 2) практически совпадают в области резкого подъема порограмм ($r_{max} = 28-32$ нм).



Рис. 4. Интегральные кривые распределения объема пор по эквивалентным радиусам для сферических сорбентов ФАС 605-10 – (1), ФАС 405-40 – (2) и активного угля СКТ-7Б – (3).

Обе кривые отвечают узкому распределению мезопор по размерам, а также отсутствию макропор и мезопор с эквивалентными радиусами менее 10–20 нм. Для сравнения на рисунке 4 приведена кривая для промышленного активного угля СКТ-7Б, полученного методом сернисто-калиевой активации на основе торфа. Как видно из рисунка, данный уголь характеризуется широким распределением мезопор и макропор по размерам.

Из параметров, приведенных в таблице 4, следует, что активирование углей позволяет достичь не только высоких значений w_0 , но и приводит к формированию развитой системы микропор.

Значения N при этом остаются в процессе активирования неизменными, подтверждая установленный факт [28, 29], что величина N, определяемая как число микропор на единицу длины модельного сорбента, характеризует степень развития системы микропор как в исходном карбонизованном материале, так и в получаемых из него активированных углеродных адсорбентах. Следовательно, развитие при активировании объема микропор происходит лишь в результате увеличения их линейных размеров H от 1,21 до 1,75 нм.

Характерной особенностью активированных углеродных адсорбентов ФАС является их уникально высокая, близкая к 100 %, прочность на истирание (таблица 5). Даже при высокой степени активирования до развития суммарной пористости в 1,5 см³/г и объема микропор 0,8 см³/г показатель прочности не опускается ниже 98 %.

Образец ФАС	ФАС 605-10	ФАС 574-14	ФАС 509-24	ФАС 470-30	ФАС 436-35	ФАС 405-40	ФАС 433-49
Прочность, ГОСТ 16188, %	99.1	99.0	99.7	100	98.8	99.5	98.0
Зольность, ГОСТ 12596, %	0.02	0.01	0.03	0.05	0.02	0.01	0.06

Таблица 5. Показатели зольности и прочности адсорбентов ФАС на истирание

Более детальные исследования прочностных свойств показали, что механическая прочность адсорбентов ФАС на три десятичных порядка выше прочности промышленных марок углей типа АГ и СКТ. Приближенная оценка

такого физико-механического показателя углеродного материала сферических гранул как предел прочности на сжатие – σ_{cm} показала, что значение $\sigma_{cm} = 740 \pm 40$ МПа. Такие значения в 3 ÷ 7 раз больше величин предела прочности на сжатие, характерных для гранита, кварцита, текстолита, электроуглей и сопоставимы со значениями σ_{cm} для чугуна 400 ÷ 1000 МПа [30, 31]. В связи с этим, активированные адсорбенты ФАС перспективны для организации адсорбционных процессов с жестким режимом эксплуатации (движущийся и псевдоожиженный слои), при высоких перепадах давления, температуры, скорости потока.

Отсутствие зольных примесей в адсорбентах ФАС является одной из причин их повышенной гидрофобности [32, 33] На рисунке 5 представлены изотермы адсорбции паров воды при 293К для адсорбентов ФАС и типичных российских промышленных активных углей АР-3 и СКТ-7Б.

Как видно из рисунка 5, для изотерм адсорбции паров воды на адсорбентах ФАС практически во всей области относительных давлений характерны значительно меньшие, по сравнению с промышленными адсорбентами AP-3 и СКТ-7Б, значения степени заполнения адсорбционного объема. При этом в области относительных давлений паров воды вплоть до 0.6 низкая адсорбируемость паров воды для адсорбентов ФАС обязана практически полному отсутствию кислородосодержащих комплексов на поверхности их пор [34], т.е. фактически низкой зольности этих адсорбентов. В области относительных давлений выше 0.6 определяющее влияние на гидрофобность адсорбентов оказывает пористая структура, прежде всего размер микропор, который для представленной серии ФАС увеличивается от 1.21 нм до 1.75 нм.

В связи с этим на адсорбентах из фурфурола вода оказывает значительно меньшее конкурирующее влияние на поглощение плохосорбируемых адсорбтивов. Об этом свидетельствуют данные таблицы 6, где приведено сопоставление значений времени защитного действия в условиях стандартного

динамического опыта (влажность потока 50 %) по бензолу (ГОСТ 17218) и хлористому этилу (ГОСТ 18261) с аналогичными характеристиками активных углей близкого зернения из скорлупы кокосового ореха и углей сернистокалиевой активации.



Рис. 5. Изотермы адсорбции паров воды на углеродных адсорбентах: 1 – AP-3 ($w_0 = 0,26 \text{ см}^3/\Gamma$, H = 1,55 нм), 2 – СКТ-7Б ($w_0 = 0,40 \text{ см}^3/\Gamma$, H = 1,30 нм), 3 – ФАС 540 ($w_0 = 0,364 \text{ см}^3/\Gamma$, H = 1,22 нм), 4 – ФАС 408 ($w_0 = 0,62 \text{ см}^3/\Gamma$, H = 1,59 нм), 4 – ФАС 408-1673К ($w_0 = 0,59 \text{ см}^3/\Gamma$, H = 1,52 нм), 5 – ФАС 343 ($w_0 = 0,799 \text{ см}^3/\Gamma$, H = 1,75 нм), 6 – ФАС 260 ($w_0 = 1,03 \text{ см}^3/\Gamma$, H = 1,95 нм), 7 – ФАС 170 ($w_0 = 1,30 \text{ см}^3/\Gamma$, H = 2,30 нм).

Адсорбент	осорбент Объем м		Размер микропор Н,	Время з дейст	ащитного вия, мин
_	см ³ /г	см ³ / см ³	НМ	бензол	Хлорэтил
ФАС-605	0,293	0,177	1,21	66	97
ФАС-540	0,364	0,197	1,23	82	108
ФАС-488	0,446	0,218	1,34	90	105
ФАС-446	0,532	0,237	1,44	98	101
ФАС-399	0,709	0,288	1,57	108	91
ФАС-341	0,799	0,272	1,68	101	80
ФАС-254	1,054	0,268	1,94	92	61
AC, KE	0,37	0,207	1,24	63	45
(CIIIA)					
MI (CIIIA)	0.552	0.251	1.46	100	62
GI (CIIIA)	0.712	0.299	1.76	93	40
СКТ-2б	0,45	0,221	1,31	60	70
CKT-6A	0,60	0,228	1,53	75	67

Таблица 6. Время защитного действия по парам бензола и хлористого этила адсорбентов ФАС, углей из скорлупы кокосового ореха (производство США) и углей сернисто-калиевой активации

Как видно из таблицы 6 при близости объемов и размеров микропор углей из различного сырья для адсорбентов из фурфурола характерны существенно большие значения времени защитного действия по плохосорбирующемуся веществу – хлористому этилу. При этом в отличие от адсорбции C_6H_6 максимальные значения времени защитного действия по C_2H_5Cl достигаются на относительно тонкопористых адсорбентах с размерами микропор $H \approx 1,3$ нм.

Другим примером, показывающим преимущества тонкопористого адсорбента ФАС перед промышленными марками активных углей при адсорбции из влажного потока низкомолекулярных веществ, являются данные работы [35], в которой изучалась адсорбция сероуглерода и ацетона, используемых в производстве вискозных и ацетатных волокон. Как видно из данных таблицы 6, адсорбционная емкость угля ФАС в 2,5–3 раза выше, чем у активных углей СКТ-3 и АГ-3.

Активный	ктивный Объем Размер микропор, микропор H,		Адсорбционная активность, г/100г		
<i>yc</i> 0 <i>N</i> 0	см ³ /г	НМ	по сероуглероду	по ацетону	
ΦΑС	0,46	1,31	10,5	16,8	
СКТ-3	0,40	1,44	4,0	7,3	
АГ-3	0,38	1,69	2,6	5,9	

Таблица 6. Адсорбционная активность углеродных адсорбентов по низкомолекулярным растворителям

Примечание: $C_{CS_2} = 1 \text{ г/м}^3$, $C_{(CH_3)_2CO} = 10 \text{ г/м}^3$, влажность 70 %, $t = 30 \text{ }^{0}\text{C}$.

В работе [36] показана перспективность активного угля ФАС для существенной оптимизации промышленных технологий рекуперации хлорорганических соединений: плохосорбируемого вещества – метиленхлорида и дихлорэтана, легко гидролизующегося с образованием соляной кислоты. В таблице 7 приведены результаты сравнительного исследования динамики адсорбции дихлорэтана (ДХЭ) и метиленхлорида (МХ) на активном угле ФАС и промышленном рекуперационном угле АР-В. В таблице 8 представлены для сопоставления основные физико-химические характеристики данных активных углей.

Таблица 7. Результаты изучения динамики адсорбции дихлорэтана (ДХЭ) и метиленхлорида (МХ) на активных углях ФАС и АР-В

Концентрация в газовой фазе,	Длина работо слоя в угле См	Равновесная величина адсорбции на угле, %, масс.				
г/м ³	ДХЭ	MX	ФАС		AP-B	
			ДХЭ	MX	ДХЭ	MX
1,5	4,3	7,9	29,6	12,9	16,1	8,2
4,0	5,3	8,7	39,1	18,5	18,8	11,2
9,1	5,9	9,0	47,5	27,8	20,3	14,5
29	10,2	11,0	51,9	40,5	21,1	20,0
32	10,6	11,5	54,5	41,6	21,3	20,4

V _{лин} , м/с	Начальная влажност ь угля ФАС, %,	Длина Равнов Относительная работающего велич влажность слоя на угле адсорб ПВС, ФАС, %, м % см		Длина работающего слоя на угле ФАС, см		овесная ічина рбции, масс.
	muce.		ДХЭ	MX	ДХЭ	MX
0,3	0	0	5,9	9,4	47,5	34,6
//	30	0	7,2	12,3	43,1	28,0
//	13	80	_	18,0	-	19,5
//	18	80	10,5	_	29,1	_
//	30	80	13,8	19,3	26,4	16,7
0,5	0	0	6,2	11,0	47,9	32,8
//	30	0	9,3	30,3	42,4	24,4
1,0	0	0	7,7	14,3	47,6	30,0
//	30	0	12,0	32,4	40,2	22,5

Линейная скорость газового потока V_{лин} - 0,3 м/с, длина слоя сорбента -30 см.

Начальная концентрация ДХЭ – 9 г/м³, МХ – 15 г/м³.

Таблица 8. Характеристики активных углей

Марка	Прочность на истирание, %	Объем микропор, см ³ /г	Характеристическая энергия адсорбции, кДж/моль	Объем мезопор, см ³ /г	Золь- ность, %
ΦΑС	98	0.72	16	0.70	0.01
AP-B	75	0.28	22.5	0.07	10

Из приведенных в таблице 7 результатов исследования видно, что равновесная адсорбционная емкость в динамических условиях опыта угля ФАС примерно в два раза выше, чем у угля марки АР-В, а длина работающего слоя

незначительно увеличивается при возрастании скорости газового потока. Влажность потока и адсорбента несколько снижают равновесную емкость угля ФАС, однако она остается достаточной для проведения процесса рекуперации по двухфазному циклу (адсорбция – десорбция), т.е. представляется возможным исключить стадии сушки и охлаждения сорбента. Это позволяет существенно снизить себестоимость процесса, габариты и капитальные затраты на установку тем более, что высокая прочность адсорбента ФАС позволяет организовать процесс в псевдоожиженном слое.

Исследование истираемости угля ФАС в псевдоожиженном слое (диаметр колонки – 3 см, масса сорбента – 22 г, линейная скорость воздуха – 1 м/с) показало, что уменьшение массы угля за 700 ч непрерывной работы близко к 2 %. Унос же пыли [37] с углей АГ, СКТ, АР за 48 часов в среднем достигает 28 %, поэтому они практически не пригодны для использования при жестких условиях эксплуатации в кипящем слое.

Кроме того, при изучении гидролиза дихлорэтана установлено, что при загрузке установки (выполненной из стали марки 12Х18Н10Т) углем ФАС степень разложения дихлорэтана в присутствии воды по истечении 600 ч (20 °C) составила 0,0056 %, что в 10 раз меньше значения, полученного при использовании угля АР-В. Следовательно, отсутствие в адсорбенте ФАС зольных примесей, обусловливающее его низкую каталитическую активность в процессах гидролиза хлорорганических соединений, должно способствовать получению более чистых продуктов и меньшей коррозии аппаратуры.

Дополнительное модифицирование ФАС позволило получить на его основе адсорбент, который может быть использован для анализа содержания диоксинов в воздухе, воде и почве, а также для тонкой очистки питьевой воды от диоксинов [38]. Сорбент обладает высокой селективностью и способен концентрировать наиболее опасный тетрахлордибензо-п-диоксин (ТСДД) в 10⁴ раз и отделять от непланарных примесей с целью последующего

количественного анализа. Способность ФАС_{мод.} концентрировать ТСДД на порядок выше, чем у известных отечественных и зарубежных образцов.

В настоящее время ведется активный поиск эффективных сорбентов для поглощения фреонов, так как постоянно обновляется перечень опасных и безопасных для атмосферы фреонов, которые не разрушают озон, но существенно ускоряют глобальное потепление. Сравнительный анализ адсорбционных свойств современных российских промышленных АУ по ряду фреонов показал высокую эффективность ФАС [39].

Изотермы адсорбции при 293 К на ряде АУ, представленные на рисунке 6, наглядно демонстрируют высокую адсорбируемость Фреона 114В2 образцами ФАС, практически в два раза превышающую адсорбируемость для образцов СКТ, АГ, ПАУ.



Рис. 6. Изотермы адсорбции паров фреона 114 В2 при 293 К АУ:
- ФАС-Э, - ФАС_{мод}, - СКТ, - АГ, - АГ, - ПАУ

Учитывая приоритетность задач здравоохранения, такие свойства сферического углеродного адсорбента ФАС как высокая химическая чистота, уникально высокая механическая прочность на истирание и в связи с этим практически отсутствие пыления, наличие развитого объема сорбирующих пор являются основными факторами для его широкого внедрения в первую очередь, в медицинской практике в качестве гемо- и энторосорбентов.

В таблице 9 сопоставлены характеристики различных марок отечественных и зарубежных гемосорбентов.

Гемосорбент	Объем сорбирующих пор, см ³ / см ³ слоя	Прочность на истирание (ГОСТ 16188), %	Зольность, %
ФАС (Россия)	0,47	99,7	0,03
//	0,49	99,5	0,01
//	0,51	98,0	0,06
СКТ-6А ВЧ, гранулированный активный уголь (Россия)	0,33	65	0,40
СКН-1М, сферический активный уголь (Украина)	0,30	80–90	-
СКН-1К, сферический активный уголь (Украина)	0,28	< 80	-
Сферический активный уголь (Италия)	0,34	76,3	-
Сферический активный уголь (Япония)	0,33	79,3	0,05
Гранулированный активный уголь фирмы «Hambra» (Германия)	0,22	93,6	2,02
Дробленый активный уголь из системы «Hoemocol» (Великобритания)	0,25	78,7	0,50

Таблица 9. Сопоставление характеристик гемосорбентов

Как видно из таблицы 9, беззольный уголь ФАС выгодно отличает наличие в 1,5–2 раза более развитого объема сорбирующих микро- и мезопор и значительно более высокая механическая прочность. Наличие гладкой, блестящей, непылящей поверхности обусловливает тот факт, что при контакте угля ФАС с кровью не происходит, как следует из данных таблицы 10, разрушения форменных элементов крови, изменения концентрации электролитов и общего белка.

Компоненты крови	До	После	Изменение в %
	контакта	контакта	отношении
Форменные элементы (мкл ⁻¹):			
Эритроциты	3425000	3375000	- 1,5
Тромбоциты	144600	1500800	+ 4,3
Лейкоциты	4740	5160	+ 8,9
Электролиты (мэкв/л):			
калий в плазме	4,60	4,60	0
калий в эритроцитах	77,73	79,36	+2,1
натрий в плазме	146,35	142,84	- 2,4
натрий в эритроцитах	14,96	15,56	+4,0
Общий белок, %	6,30	6,22	- 1,3

Таблица 10. Результаты контакта донорской крови с адсорбентом ФАС

Устойчивый во времени отрицательный заряд гранул обеспечивает его высокую по сравнению с другими гемосорбентами тромборезистентность [40]. Кроме того, в отличие от сферических гемосорбентов других марок, для адсорбента ФАС характерно более крупное зернение, что снижает гидравлическое сопротивление перфузионных систем и делает возможным осуществление процессов гемосорбции без принудительной подачи крови по наиболее простому вено-венозному методу. Положительный эффект при использовании адсорбента ФАС установлен при лечении сепсиса, перитонита, острых отравлений, ожоговых травм, почечной и печеночной недостаточности, цирроза печени, острого панкреатита, аутоиммунных и кожных заболеваний, системной красной волчанки, психоневрологических заболеваний (алкогольные, наркотические состояния, шизофрения), стенокардии тяжелого течения, пострадиационных осложнений [40, 41].

Широкий спектр возможного применения адсорбента ФАС обусловлен особенностями его пористой структуры. Ввиду развитого в углях объема микропор достигаются высокие адсорбционные показатели при удалении низкои среднемолекулярных веществ, а наличие мезопористой структуры обусловливает эффективность сорбции веществ с большими размерами молекул. Так, поглощение гемосорбентом из плазмы крови до 50 % холестерина в составе липопротеидов приводит к выраженному положительному эффекту при лечении тяжелых форм стенокардии [40].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Беззольный сферический уголь ФАС характеризуется по сравнению с отечественными и зарубежными аналогами существенно более высокими адсорбционными свойствами и уникально высокой механической прочностью. Технология его получения позволяет проводить тонкое регулирование параметров пористой структуры, т. е. целенаправленный синтез. Его применение перспективно в различных отраслях химической, нефтехимической, газовой, пищевой промышленности, для получения катализаторов, чистой и особо чистой воды, реактивов, в хроматографии, в процессах адсорбции в псевдоожиженном и движущемся слоях и в ряде других процессов, где высокая чистота и высокая адсорбционная активность должны сочетаться с высокой механической прочностью адсорбента.

Высока перспективность его применения в медицине в качестве гемо- и энтеросорбента. Учитывая наличие опасных радиационных зон в ряде районов РФ и возможность различных аварийных ситуаций, приводящих к химическому загрязнению среды и поражению населения, необходимо оснащение адсорбентом ФАС как медицинских организаций России, так и формирований МЧС и гражданской обороны.

Работа выполнена в рамках Государственного задания № 0081-2019-0018 «Фундаментальные физико-химические закономерности адсорбции, адсорбционного разделения, адсорбционно-электрохимических ионообменных процессов в нанопористых материалах и основы целенаправленного синтеза новых адсорбентов»

Литература

- Олонцев В. Ф. Некоторые тенденции в производстве и применении активных углей в мировом хозяйстве. Хим. промышленность. 2000. № 8. с. 7.
- В.М. Мухин, А.В. Тарасов, В.Н. Клушин Активные угли России. Москва. «Металлургия». 2000. 352 с. ISBN 5-229-01258-7.
- Чебыкин В.В., Васильев Н.П., Мухин В.М. и др. Каталог. Угли активные, эластичные сорбенты, катализаторы, осушители, химические поглотители. Черкасск. 1996. 124 с.
- 4. ГОСТ16188-70. Метод определения прочности.
- 5. Г.М. Бутырин Высокопористые углеродные материалы. М.Изд. «Химия».1976. 189 с.
- 6. С.Б. Леонов, В.В. Елшин, В.И. Дударев и др. Углеродные адсорбенты на основе ископаемых углей. Иркутск. Изд. ИГТУ. 2000. 267 с.
- 7. Ахмина Е.И. Состояние разработок и перспектива промышленного производства углеродных адсорбентов из гидролизного лигнина. Кн.

Углеродные адсрбенты и их применение в промышленности. М. Наука. 1983. С.48.

- Yi L Q. Lignite resources and utilization outlook in China. Coal Science and Technology. 2004. 32(8). P.12.
- 9. Lin, S-H., and Juang, R-S. J. Environ. Manage. 2009. vol. 90. P. 336.
- В.С. Комаров. Адсорбенты. Вопросы теории, синтеза и структуры. Минск. Изд. «Беларуская наука». 1997. 287 с.
- 11. Kalderis, D., Koutoulakis, D., Paraskeva, P., Diamadopoulos, E., Otal, E., Olivares, D. V. J., and Constantino, F-P. *Chem. Eng. J.* 2008. vol. 144. P.42.
- 12. Lupascu, T. G.; Petukhova, G.A.; Nastas, P. I.; Polyakov, N. S. Russian Chemical Bulletin. 2006. 55(5). C. 770.
- Т.Г. Лупашку, Р.И. Настас. Синтез, исследование пористой структуры, адсорбционных свойств и применение новых косточковых активных углей. В кн. Адсорбция, адсорбенты и адсорбционные процессы в нанопористых материалах. М. Изд. Граница. 2011. С. 425.
- 14. I. Prasetyo, Rochmadi, T. Ariyanto, and R.Yunanto. J. Chem. 2013. 13. P. 95.
- 15. Y. Li, T. Ben, B. Zhang, Y. Fu, S.Qiu. J.Scientific Reports. 2013. №3. P.2420.
- 16. J. S. Im, M. J. Jung, Y.-S. Lee. J. Coll. Int. Sci. 2009. № 339. P. 31.
- C.Vakifahmetoglu, V. Presser, S.-H. Yeon, P. Colombo, Y. Gogotsi. J. Microporous Mesoporous Mater. 2011. 144. P.105.
- Helleur R., Popovic N., Ikira M. et al. J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2001. V. 58-59. P. 813.
- Yu.G. Kryazhev, V.S. Solodovnichenko, V.A. Drozdov, V.A. Likholobov. Carbon adsorbents with adjustable porous structure formed in the chemical dehydrohalogenation of halogenated polymers . *Biodefence, NATO Science for Peace and Security Series A: Chemistry and Biology. Springer Science+Business Media B.V.* 2011. P. 33.

- 20. Н.Т. Картель. Химические основы получения и особенности наноструктуры пор синтетических активных углей. В кн. Адсорбция, адсорбенты и адсорбционные процессы в нанопористых материалах. М. Изд. Граница. 2011. С. 381.
- Тереньтева Э.П., Удовенок Н.К., Павлова К.А. Химия древесины, целлюлозы и синтетических полимеров. Уч. пособие С.-П. ГТУ растительных полимеров. 2015. 83 с.
- 22. A. Hendriks, G. Zeeman. Bioresource Technology. 2009. № 100(1). p. 10.
- 23. Патент 2019503. Опубл. Б.И.. 1994. № 17.
- Патент 2026813, опубл. Б.И. 1995. № 2; 2073642, опубл. Б.И. 1997. № 5; 2085486, опубл. Б.И. 1997. № 21; 2257343, опубл. Б.И. 2005. № 21.
- 25. Н.С.Поляков, Г.А.Петухова. Российский хим. журн., 1995. Т.39. С.7-13.
- Г.А. Петухова Физикохимия поверхности и защита материалов. 2008. Т.44. №2. С.170.
- В.В.Гурьянов, М.М.Дубинин, М.С. Мисин // Журн. физ. Химии. 1975. Т.49. С. 2370.
- В.В. Гурьянов, Г.А. Петухова, Н.С. Поляков // Изв. АН. Сер. хим. 2001. С.933.
- Н.С. Поляков, Г.А. Петухова, В.В.Гурьянов, М.Л. Губкина, А.В. Ларин // в кн. Современное состояние и перспективы развития теории адсорбции. М.: НИОПИК. 2001. 45.
- 30. Н.М.Беляев. Сопротивление материалов. М. Наука. 1976. 607 с.
- И.В.Темкин. Производство электроугольных изделий. М. Высшая школа. Москва. 1980. 248 с.
- В.В.Гурьянов, Г.А.Петухова, Н.С.Поляков. Изв. АН. Сер. хим. 2005. С. 2636.
- 33. В.В.Гурьянов, Г.А.Петухова, Л.А.Дубинина. Изв. АН. Сер. хим. 2007. С.40.

- 34. N.S. Polyakov, G.A. Petukhova , F. Stoeckly, T.A. Centeno and A. Lavanchy. Izvestiya Akademii Nayk, Russian Chemical Bulletin. 1996. V.45. № 5. P.1071.
- В.М.Мухин, И.Д.Зубова, В.В.Гурьянов, А.А.Курилкин, В.С.Гостев // Сорбционные и хромотографические процессы. 2009. Т.9. С.191.
- В.М.Мухин, В.Ф.Смирнов, В.В.Гурьянов, Л.Б.Бегун // Тезисы докл. на симп. по синтезу, исслед. и прим. Адсорбентов. Научный совет РАН по адсорбции. Москва. 1994. 11 с.
- П.Г. Романков, В.Н. Лепилин. Непрерывная адсорбция паров и газов. Л.: Химия. 1968. 228 с.
- Soboleva, E. I.; Soifer, V. S.; Mir-Kadyrova, E. Ya.; Brodskii, E. S.; Feshin, D. B.; Klyuev, N. A.; Polyakov, N. S.; G.A. Petukhova. From International Journal of Environmental Analytical Chemistry 1997. V. 68. № 4. P. 511-522.
- Г.А. Петухова, Л.А. Дубинина. Сб. тезисов докладов Всероссийской конференции с Международным участием «Физикохимические проблемы адсорбции, структуры и химии поверхности нанопористых материалов».
 М. 18022 октября 2021 г. 322 с. ISBN 978-5-4465-3407-4.
- 40. Электрохимическая детоксикация растворов и биологических жидкостей при острых отравлениях. Автореф. дис. докт. хим. наук. Москва. 1990.
- 41. О.К. Гаврилов, В.И. Фомичев, С.С. Лекохмакер, А.Н. Федосеев, В.В. Гурьянов, Н.М. Бакунина. Кардиология. 1991. 336 с.

ГЛАВА З

СИНТЕЗ, ИСЛЕДОВАНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТОВ ИЗ ИСКОПАЕМЫХ УГЛЕЙ В.И. Дударев

Иркутский национальный исследовательский технический университет г.Иркутск, Лермонтова, 83 e-mail: vdudarev@mail.ru

база Сырьевая ископаемых углей применительно к получению углеродных адсорбентов характеризуется обширностью, существенным разнообразием и большими объемами. В мировых запасах ископаемого топлива на долю углей, горючих сланцев и торфа приходится 93 %, на долю нефти и газа - всего 7 % [1]. Сведения о запасах углей и их распределении по континентам ежегодно уточняются, но в целом можно отметить довольно равномерное распределение запасов углей по территориям мира [2]. Постоянная добыча и использование углей осуществляется в 60 странах и находится в целом в пределах 4 млрд.т., из них одну третью часть представляют бурые угли и две трети - каменные угли. Геологические ресурсы углей России оценены в 6806 млрд. т [2]. Из общих геологических запасов угля России в европейской части 473 млрд. т, или 8%, в том числе на сосредоточено Урале - 21 млрд. т, или 0,3 %, и в восточных районах - 5281 млрд. т, или около 92 %. Большая часть запасов восточных районов заключена в слабо изученных, с неблагоприятными географо-экономическими условиями бассейнах. Тунгусском, Ленском, Таймырском и Зырянском. Из кондиционных запасов страны в европейской части находится 208 млрд.т, или 4,6 %, балансовые запасы категорий А, В, С1 и С2 этого региона составляют 32 % от соответствующих запасов страны, что подтверждает относительно высокую степень изученности. В Восточных районах страны (восточнее Урала) сосредоточены основные прогнозные запасы: І группы - 87 % и ІІ группы - 97 %. Запасы категорий A+B+C1 и C2 составляют в этих районах 61 % (категорий

A+B+C1 - 62 %) от общероссийских запасов этих категорий. Из кондиционных запасов углей 54% расположено на глубине до 300 м - 47 %; 300-600 м - 34 %; 600-1200 м - 11 %; 1200-1800 м - 8 %; бурых до 300 м - 67 %; 300-600 м - 33 %.

Таблица 1

		Общие геологические			Разведанные		
Регионы	Типы	всего	конди-	некон-	A+	балан-	заба-
	Углей		цион-	дицион-	B+	совые	лансо-
			ные	ные.	C1	(резерв)	вые
Всего	Bce	6806	5609	1197	281	138	135
	Бурые	2157	1786	371	110	51	44
	Каменные	4649	3823	826	171	87	91
Европ.	Bce	473	218	255	76	21	46
часть	Бурые	95	39	56	10	2	10
	Каменные	378	39	199	66	19	36
Западн. и	Bce	4030	3346	684	156	102	62
Восточ.	Бурые	783	606	177	76	42	12
Сибирь	Каменные	3247	2740	507	80	60	50
Дальний	Bce	2089	1886	203	20	9	6
Восток и	Бурые	1167	1052	115	12	4	5
Сев-Вост	Каменные	922	834	88	8	5	1
районы							

Общие геологические запасы углей страны, (млрд. т)

Наименее экономически затратные в разработке и использовании запасы углей добываются открытым способом. Они сосредоточены в Канско-Ачинском бассейне (в млрд. т) (143), Кузнецком (14), Иркутском (13), Читинской области

(4) и Приморском крае (1,7). Из 246 млрд. т запасов, пригодных для открытой добычи, разведанные 164,3 млрд. т в т.ч. по A+B+C1 - 125,7 млрд. т, что свидетельствует об относительно высокой степени их разведанности [2].

Особенностью ископаемых углей является их метаморфизм [3] или углефикация во времени, что по существу представляет собой постепенное превращение исходных углеродсодержащих материалов в угли с постоянно возрастающим количеством углерода. В зависимости от типа отложений и условий отложений определились состав и свойства углей, прошедших процессы превращения в аэробных или анаэробных условиях. В России принято подразделять ископаемые угли по степени углефикации и технологическим признакам (ГОСТ 25543-2013) на три основные группы: бурые, каменные угли и антрациты [3].

Бурые угли отнесены к наиболее низкой степени углефикации и они в основном гумусовые и редко гумусово-сапропелевые. По структуре угли однородные и штриховатые, реже полосчатые. Естественная влажность углей от 35 до 60 %, преимущественно около 55 %. Зольность углей изменяется от 5 % до 45 % и более. Свежедобытые угли плотные, блестящие и матовые. При длительном хранении рассыпаются в мелочь. Каменные угли марки Д и ДГ объединяет длиннопламенные угли с выходом летучих веществ выше 35-45 % и порошкообразным или слабо спекшимся коксовым остатком. Угли марки Д характеризуются влажностью W^r 8-16%. При полукоксовании они дают высокий (до 16 %) выход первичной смолы с высоким содержанием фенолов, что позволяет использовать их для полукоксования с получением бездымного топлива, полукокса и ряда химических продуктов. К газовым Г относятся угли I и II стадий метаморфизма. Они характеризуются высоким выходом летучих веществ (33-59 %), высокой сернистостью (до 7,2%) и повышенной спекаемостью, что говорит об их восстановленности. Жирные угли (Ж) наиболее плавкие спекающиеся угли с выходом летучих веществ 27-37 % и с

пластическим слоем 6-40 мм и выше. По способности к коксованию различают угли жирные усадочные, относительно менее метаморфизованные, и собственно жирные, более метаморфизованные. Марка К охватывает спекающиеся угли с выходом летучих веществ от 17 до 27 % и толщиной пластического слоя от 10 до 25 мм. Угли с оптимальным сочетанием этих природных свойств имеют способность самостоятельно давать кондиционный кокс. К марке ОС относятся угли, имеющие выход летучих веществ 14-27 %. Несмотря на близость этих показателей к марке К, угли отличаются от них в лучшую сторону - более высоким метаморфизмом и наиболее дефицитны после типичных коксовых углей марки К. В марку СС объединены слабо спекающиеся угли широкого диапазона метаморфизма, дающие порошкообразный, слипшийся или слабо спекшийся нелетучий остаток. Тощие угли марки Т образуются на V и VI стадиях метаморфизма. К ним относятся угли с выходом летучих веществ менее 17 % при отсутствии пластического слоя, с порошкообразным или слабо спекающимся коксовым остатком. К антрацитам относятся угли наиболее высоких стадий метаморфизма VII-Х с выходом летучих веществ менее 9 %. Типичные антрациты имеют серовато-черный цвет и отличаются от каменных углей метаплическим блеском. плотным сложением. пониженной трещиноватостью и высокой прочностью. В составе органической части антрацитов основная роль принадлежит углероду (94-97 %), водорода очень мало (1-2 %), кислорода и азота содержится по одному проценту. Различия углей по содержанию углерода, водорода, выходу летучих веществ, теплоте сгорания на высоких стадиях метаморфизма сглаживаются. Довольно резко проявляются различия в физических свойствах [4].

Основная составная масса углей представляет собой трехмерный полимер нерегулярного строения, жесткость каркаса которого усиливается внутренними донорно-акцепторными взаимодействиями. По мере углефикации, или степени метаморфизма ископаемых углей, за счет самопроизвольных реакций

дегидрирования, дегидроциклизации и конденсации увеличивается доля углерода ароматического характера, растет число ароматических колец в кольчатых кластерах. Одновременно меняется и надмолекулярная структура, идет ее постепенное упорядочение: атомы полимерного каркаса, имеющие избыточные положительные и отрицательные заряды, взаимодействуют друг с другом образуя донорно-акцепторные связи, которые взаимно ориентируют кольчатые фрагменты и увеличивают жесткость полимерного каркаса. Так, постепенно образуются ламели И пачки ламелей, диаметр которых увеличивается особенно быстро на последних стадиях углефикации, когда содержание углерода становится более 90 % . При этом "мостики" укорачиваются и становятся все более прочными, а функциональные группы элиминируются, остается лишь все уменьшающееся число наиболее стабильных гидроксидных (фенольного характера) и метильных заместителей [5].

В надмолекулярной структуре органической массы углей существуют неподвижная фаза - полимерный каркас и подвижная - битум, ассоциированный с первым или иммобилизованный в порах. Очевидно, что соотношение между ними зависит от степени метаморфизма. Сопоставление свойств всей органической массы углей и ее поверхностной части с применением сканирующей рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии показывает, что в молодых углях несколько больше кислорода в массе, а в метаморфизованных - больше не поверхности. Макроструктура органической массы углей, по данным физических методов исследования, особенно рентгеноструктурного анализа, характеризуется наличием в ней как аморфных, кристаллических составляющих [5]. Доля последних растет в ходе так и метаморфизма. Их образование с позиций представления о микроструктуре связано с ростом плоских ароматизированных фрагментов за счет дегидрирования алициклических колец, дегидроциклизации алифатических "мостиков" и реакций конденсации с постепенным взаимным ориентированием

этих фрагментов, образующих пачки из нескольких параллельных углеродных слоев. Это свидетельствует о том, что при термобработке ископаемых углей теоретически возможно целенаправленное воздействие на органическую массу и всю структуру ископаемых углей для достижения определенной микропористой структуры разрабатываемых углеродных адсорбентов с ориентированным расположением доступной пористости в межуглеродных слоях [6].

При широком диапазоне технического состава и физических свойств исходного сырья довольно сложно получать из него однотипные материалы, обладающие заданным набором характеристических параметров, необходимых для углеродных адсорбентов. Тем не менее, существуют подходы к решению этой проблемы и одним из них является, например, наноструктуирование [7]. Типичные технологические схемы получения сорбентов включают несколько измельчение, обязательных сталий: формование, высокотемпературная карбонизация и парогазовая активация [8]. Важной особенность переработки природных углей в углеродные адсорбенты является то, что к каждому типу ископаемых углей, как и к каждому виду углеродсодержащего сырья, применимы только определенные технологически схемы с конкретизированными режимами переработки. Из всех рассматриваемых типов ископаемых углей возможно получение адсорбентов определенного качества. Важным в выборе исходного сырья для целенаправленного получения углеродных адсорбентов определенно должна быть степень метаморфизма углей. Например, буроугольные ископаемые материалы и длиннопламенные угли позволяют получать адсорбенты с развитой пористой структурой, но они имеют низкую механическую прочность. Более прочные алсорбенты. получаются из спекающихся углей, поэтому их можно использовать в системах механических, температурных с жесткими режимами И химических воздействий. При получении адсорбентов из высокометаморфизованных углей,

таких как антрациты, желательно использовать малоактивные окислители (CO₂) и более высокие температуры активационной обработки (900-950 °C). Сопоставление ископаемых углей по среднему петрографическому составу показало, что наблюдается закономерность, отражающая повышение сорбционных свойств синтезированных углеродных адсорбентов с повышением в них содержания инертинитовой группы микрокомпонентов.

Бурые угли составляют одну треть от всех запасов ископаемых углей. Как правило, это угли начальной степени углефикации. Доступность и невысокая стоимость бурых углей прежде всего привлекают внимание в качестве сырья получения углеродных адсорбентов. Бурые ископаемые для угли характеризуются повышенным выходом летучих веществ и высокой рабочей влажностью. К недостаткам почти всех сортов бурых углей относят высокое содержание серы и золы. Устраняются они обработкой горячими растворами кислот и промывкой водой [9]. Угли являются в основном гумусовыми и сапропелито-гумусовыми генетическими типами. Их петрографический состав определяется преобладающими количествами витринитовой составляющей (57-97 %); инертинитовой микрокомпоненты не более 4 % [10]. При сушке исходных бурых углей удаляется большая часть иммобилизованной в матрице влаги. расположенной между гидрофобными участками капиллярной макромолекул. При этом наряду с усадочными явлениями образуется свободный от воды объем пор, который зависит от содержания остаточной влаги и крупности зерен. Десорбция воды приводит к значительному уменьшению массы углей. Повышение температуры нагрева бурых углей сопровождается деструктивными явлениями в органической массе угля. Наиболее существенные изменения, происходят в углях, соответственно в четырех основных периодах температурного нагрева от 80 до 200 °C; от 200 до 320 °C; от 320 до 440 °C и от 440 до 680 °C [11]. Наиболее вероятно, что

второй интервал соответствует периоду деструкции И отщеплению алифатических и алициклических фрагментов угля, третий период – разрушению ароматических структур, четвертый период – конденсации и укрупнению различных фрагментов угля. Можно заключить, что основной процесс формирования структуры твердого остатка и пористости в бурых углях происходит при сравнительно низких температурах. Следовательно, процесс карбонизации необходимо осуществлять при низких скоростях нагрева и невысоких температурах. В процессе парогазовой активации карбонизатов до степеней обгара выгорание наиболее различных происходит реакционноспособной части угля, к которой может быть отнесена "аморфная" структура, часть углеродных сеток и угловых структур, на местах которых преимущественно образуются микропоры. Увеличение степени обгара ведет к возрастанию числа выгоревших крупных углеродных пакетов, составленных из параллельно уложенных гексагональных сеток углерода. Неоднородность их размеров является причиной неравномерно образующихся микропор. Вместе с этим у исследованных бурых углей растет и объем макропор, что приводит к снижению прочности гранул адсорбентов. Высокая удельная поверхность и объемы микропор, вероятно, являются причиной довольно значительной сорбционной емкости по отношению к стандартным индикаторным веществам йоду и метиленовому голубому [12, 13].

Для производства углеродных адсорбентов из бурых углей целесообразно использование двух технологических переделов. Один из них разработан в Санкт-Петербургском технологическом университете и подробно представлен в справочнике [13]. Высокомикропористые (доля микропор ~70%) адсорбенты получены методом щелочной активации – термолизом (800°С, 1ч) бурого угля ($C^{daf} = 70.4\%$) в присутствии гидроксида калия при массовом соотношения КОН/уголь $R_{KOH} \leq 2.0$ г/г. Установлены зависимости удельной поверхности и адсорбционной активности по метиленовому голубому (АМГ, мг/г), иоду (АИ,

мг/г) и водороду (мас. %) адсорбентов от RKOH. Полученные при $R_{KOH} \ge 1.0$ г/г адсорбенты обладают развитой удельной поверхностью и хорошими адсорбционными характеристиками ($A_{\mu_{OZA}} = 1000-1200$ мг/г, $A_{M\Gamma} = 200-250$ мг/г, $A_{H} \le 3.16$ мас. % при 0.33 МПа) [13].

Зерненные и порошкообразные буроугольные адсорбенты, имеющие высокоразвитую пористость и сорбционную активность на уровне промышленных активных углей, могут быть получены по упрощенной технологической схеме [14] (рис.1). Процессы, сопровождающие получение «простых» зерненых углеродных адсорбентов по такой схеме, описаны ниже.



Рис.1. Технологическая схема получения углеродных адсорбентов из бурых углей

Органическая масса длиннопламенных углей является носителем

основных его свойств как химического сырья для получения углеродных адсорбентов. Предположительно, что органическая масса угля состоит из разнообразной системы циклически- и линейно-полимеризованного углерода, смеси сложных и пространственно-структурированных высокомолекулярных Присутствие в угольной структуре гетероатомов (кислород, азот, соединений. сера) определяет, как правило, состав поверхностных соединений. Образование этих соединений наиболее характерно для менее упорядоченных углеродных материалов. Нахождение гетероатомов на поверхности обусловливает их влияние на химические свойства углеродного материала, даже если их содержание менее одного процента. В длиннопламенных углях общее содержание гетероатомов превышает таковое для других типов углей, что является предпосылкой их применения для получения дробленых углеродных адсорбентов. Такие адсорбенты могут быть получены без особых технологических сложностей с затратами, соответствующими недорогим адсорбентам. Для получения углеродных адсорбентов на основе длиннопламенных углей целесообразна технологическая схема, которая включает стадии подготовки, карбонизации и активации материала [14]. Результаты получения углеродных адсорбентов из длиннопламенных углей показывают, что зерненые адсорбенты имеют механическую прочность на истирание в пределах 60-69 %. Достичь большей механической прочности путем варьирования скорости нагрева при карбонизации технически сложно. В результате карбонизации в исходных углях значительно уменьшается количество летучих веществ и в 1,5-2 раза возрастает содержание зольных компонентов. После парогазовой активации происходит дальнейшее увеличение зольности материалов и уменьшение выхода летучих веществ. Удельная поверхность углеродных адсорбентов развивается в пределах 320-620 м²/г. Более развита поверхность и пористость у адсорбентов на основе кузнецких каменных углей. Все адсорбенты имеют значительный объем макро- и

микропор [15]. Однако, при модификации поверхности кислородом воздуха происходит развитие мезопористости и снижение объема микропор.

Для углеродных адсорбентов получения также могут быть использованы коксующиеся каменные угли марки К. В целом, по технологическим параметрам коксующиеся угли разных бассейнов довольно похожи между собой, за исключением их зольности и пластометрических показателей (усадку при нагревании). Кузнецкие угли имеют наибольшую пластометрическую усадку (х) и наименьшую толщину пластического слоя (у). По петрографическим особенностям следует также отметить угли Кузнецкого бассейна, отличающиеся повышенным содержанием инертинитовых компонентов – более 30 %, в то время как для нерюнгринских коксующихся углей этот показатель не превышает 7 %, а для донецких -15 %. Наиболее существенные изменения в таких углях происходят в результате карбонизации. Основные изменения наблюдаются при температурах выше 410 ^оС. Происходит термодеструкция угля с выделением образующихся, главным образом, жидких летучих продуктов. Осуществляется размягчение и переход угля в пластическое состояние. Состав газов карбонизации состоит, в основном, из предельных углеводородов: метана, этана, пропана (55-70 %); водорода (10-20 %), непредельных углеводородов (3-5 %), оксида углерода, сероводорода, азота (1-10 %). В целом выход газов составляет 4-7 %. При карбонизации также выделяется до 10 % смол с преобладающим содержанием фенолов и нейтральных масел. Экзоэффекты, определяющие начало поликонденсации, проявляются в области температур 290-335 °C; образование полукокса заканчивается при 570 °C. Количество твердого остатка превышает 80 %. Поликонденсация приводит к образованию блоков, среднестатистический размер которых возрастает от 15,4 до 19,3 Å а затем снижается до 15,7 Å при 900 °С. Однако содержание углерода в блоках увеличивается непрерывно во всем температурном интервале от 84 до 92,5 %. При температурах 550-600 °C

существенные изменения претерпевают ароматические структуры угля. Происходит заметное их дегидрирование и конденсация с образованием циклических связей, переход электронов а также σ-состояния с внутрициклической в межплоскостную связь. В области от 400 до 600 °C наблюдается и наибольшая скорость выделения летучих веществ, что сопровождается энергичным выделением тепла. Этот факт предопределяет необходимость включения в цикл карбонизации углей период изотермической выдержки для создания более регулярной структуры полукоксового остатка [16]. Технологическая схема получения углеродных адсорбентов ИЗ коксующихся углей показана на рис.2.



Рис.2. Технологическая схема получения углеродных адсорбентов из коксующихся углей
Угли Кузнецкого бассейна дают более прочные на истирание гранулы адсорбента. При этом относительные сорбционные показатели также показывают на преимущества этих углей. Более низкие показатели по основным параметрам у углей Донецкого бассейна связаны, вероятно, с высокой зольностью и, как следствие, более низкой спекаемостью и прочностью. Такие исходные угли изначально имеют развитую пористость, характеризующуюся наличием широкой гаммы пор. Представлены макропоры с эффективными радиусами от 50 до 40000 нм. Объем этих пор по ртути составляет более 0,08 см³/г. Такие же объемы имеют у этих углей мезо- и микропоры. Равномерно развитая пористость обеспечивает и в дальнейшем при термообработке и активации аналогичное изменение пористости. Однако уже при карбонизации объем мезопор развивается гораздо интенсивнее и превышает объем микропор. При активировании углей парогазовой смесью развивается, в основном, макро- и микропористая структура углей. Мезопористость всех углей сохраняется в пределах, достигнутых при карбонизации. Повторное импрегнирование и активация углей позволяет повысить микропористость адсорбентов. Однако при этом значительно увеличивается и макропористость образцов. Это приводит к некоторому снижению прочности адсорбентов. Прессование углей с порообразующими добавками солей NH₄Cl и Na₂CO₃ с последующей их обработкой по схеме, аналогичной схеме переработки длиннопламенных углей, не приводит к повышению пористости углеродных адсорбентов. Анализ материального баланса относительно выхода готового адсорбента показывает следующее. Потери при карбонизации составляют 5-11 %. Потери от обезлетучивания перед активацией - 2-8 %. Выход карбонизата -83-93 %. Оптимальный обгар при активации составляет 36-41 %. Таким образом, выход углеродного адсорбента относительно массы исходного "орешка" находится в пределах 33-37 %. Это довольно высокие показатели для процессов получения углеродных адсорбентов.

Отощенные спекающиеся угли, близки по техническим характеристикам к коксующимся углям. Исходные образцы углей имеют природную пористость и проявляют, аналогично коксующимся углям, сорбционную активность. Температурная обработка отощенных спекающихся углей при карбонизации приводит к наиболее существенным преобразованиям в области нагрева от 360 до 550 °C. Возможно одновременное протекание процессов связеобразования и формирования жесткого каркаса углеродного остатка. Процессы конденсации при этом сопровождаются процессами удаления остаточных летучих веществ и смолистых продуктов. Скорость выхода этих веществ, по существу, определяет пористую структуру карбонизированного остатка. Карбонизация гранул, полученных прессованием отощенного спекающегося угля с порообразующими и активирующими добавками Na₂CO₃ и NH₄Cl, приводит к образованию более развитой пористости. Парогазовая активация образцов позволяет придать углям свойства, характерные для углеродных адсорбентов, в частности, развитую пористость и значительную сорбционную активность. При этом распределение макропор, начиная с 50 нм и выше, осуществляется довольно равномерно и но общий объем этих пор составляет всего 29 %, или 0,09 см³/г. Таким же образом развивается мезопористость получаемых адсорбентов, причем более развитой является структура с размерами пор от 4 до 7 нм. Равномерное распределение пор является причиной высокой сорбционной емкости адсорбентов на основе отощенных спекающихся углей по отношению к стандартному индикатору – йоду. Отрицательным фактором активации является значительное снижение механической прочности гранул углеродных адсорбентов. Особенно это заметно для образцов, прошедших операцию виброизмельчения и прессования с активирующими добавками, но без связующего. Тем не менее, высокая сорбционная активность выделяет исследуемые угли как весьма перспективное сырье для целевого использования.

Специфические технологические характеристики природных антрацитов

предполагают ориентацию их переработки по наиболее экономически выгодной упрощенной технологической схеме.



Рис. 3. Технологическая схема получения зерненных углеродных адсорбентов на основе антрацита

Исходный антрацит имеет довольно развитую для ископаемых углей пористость, особенно в области мезопор от 2,0 до 50,0 нм. Активация антрацита импрегнированием и парогазовой обработкой выравнивает соотношение макрои мезопор и развивает объем до 0,117 см³/г. Объем макропор остается небольшим, что позволяет сохранить достаточно высокую (83,2 %) механическую прочность углеродного адсорбента. Удельная поверхность адсорбентов изменяется в пределах от 12 до 280 м²/г. Развитие поверхности существенно зависит от степени обгара образцов, повторной обработки импрегнированием и повторной парогазовой активации [16]. Углеродные адсорбенты изготовленные из «термоантрацита», предварительно термообработанного при 800 °С антрацита, практически полностью инертны к

традиционным приемам активирования и целенаправленного развития пористой структуры.

Сравнительный анализ характеристических свойств полученных углеродных адсорбентов на основе ископаемых углей и изменений, происходящих в результате технологических переделов показывает, что от исходных количеств летучих веществ и содержания влаги во многом зависит развитие пористости и карбонизованных остатков и активированных углей.

Таблица 2

Изменение технических показателей и элементного состава ископаемых углей при переработке

Тип	Обработка	Средн	ее содер	жание,	Выход Элементный состав, %					
углей		зец		%		лету-				
						чих				
						веще-				
			Влаги	Золы	Серы	ств,	Угле-	Во	Кисло	Аз
			W ^r	A ^r	S ^r o	%	род	до-	-	от
							-	род	род	
Бурые	исходные	М	20,6	17,5	1,3	48,0	73,5	5,5	15,8	2,5
Б	карбонизов-ные	M1	5,5	17,8	1,2	22,6	88,5	2,3	5,7	2,3
	активированные	M13	4,4	21,8	0,8	5,7	90,3	1,3	5,6	2,0
Длинно	исходные	2Д	11,0	8,0	0,5	42,0	78,3	5,5	13,4	2,3
пламен	карбонизованные	2ДК	5,5	10,1	0,3	5,8	84,3	4,2	8,8	1,7
ные	активированные	2ДА	4,0	12,0	0,3	4,0	96,2	1,0	0,6	1,5
Д	-									
Коксо	исходные	2К	5,4	20,8	0,5	20,3	90,9	4,3	2,5	2,0
вые	карбонизованые	2КК	2,4	26,0	0,3	10,8	91,2	4,3	2,2	1,9
К	активированные	2KA	2,5	28,9	0,2	8,8	92,1	3,9	1,8	1,8
Отоще	исходные	13	5,1	21,3	0,9	15,0	90,0	4,2	2,9	2,0
ные	карбонизованные	23	3,1	24,3	0,7	5,3	92,4	3,2	2,2	1,9
спекаю	активированные	33	3,0	33,6	0,4	5,8	94,2	2,0	1,7	1,8
-щиеся										
OC										
Антра-	исходные	1A	4,9	3,1	1,4	4,0	94,0	2,0	1,6	1,0
циты	карбонизованные	1AK	4,1	3,6	1,2	6,0	95,3	1,0	0,6	0,9
А	активированные	1AA	3,2	5,2	1,0	8,9	97,8	0,6	0,4	0,9
			100m Four				HOROH	0.01/11/1		

В этом отношении адсорбенты, полученные из ископаемых углей, имеющих средние показатели по влажности (5 %), выход летучих веществ в области 15-20 % и хорошую спекаемость, имеют явные преимущества в прочностных свойствах.

Таблица З

Свойства углеродных материалов и адсорбентов на основе ископаемых

)
ļ

Марка	Обра-	Об	Тем-	Ha-	Mexa	Удель		Объег		Сорбцион			
углей	ботка	pa-	пера	сып-	ничес	-ная		CM	1 ³ /г		ная		
		зец	тура	ная	кая	поверх				емкос	ть,		
			обра	плот	проч	-ность,					ΜΓ/Γ		
			бот	но	ность	по							
			ки,	сть,	%	БЭТ,							
			° C	г/дм		N_2	V_{Σ}	V _{MA}	V _{ME}	V _{МИ}	Йод	МΓ	
				3		м ² /г							
Бурые	исходн	Μ	-	650	62	11	0,14	0,08	0,03	0,03	15	0	
	ые												
Б	карбон	M1	600	690	66	14	0,18	0,11	0,04	0,03	18	0	
	ИЗ.												
	активи	M13	700	395	37	585	0,46	0,11	0,11	0,24	570	87	
	р.												
Длин-	исходн	2Д	-	680	60	10	0,12	0,07	0,02	0,03	12	0	
	ые												
плам.	карбон	2ДК	600	720	70	62	0,16	0,10	0,03	0,03	65	3	
	ИЗ												
Д	активи	2ДА	850	440	68	560	0,65	0,33	0,05	0,27	550	25	
	р.												
Коксо	исходн	2К		820	65	7	0,26	0,02	0,09	0,08	8	0	
	ые												
вые	карбон	2КК	600	710	89	16	0,31	0,13	0,10	0,08	18	0	
	ИЗ												
К	активи	2KA	850	620	88	290	0,47	0,12	0,28	0,08	292	18	
	р.												
Отощ.	исходн	13	-	820	72	11	0,09	0,02	0,05	0,02	11	0	
	ые												
спек.	карбон	23	680	800	87	15	0,10	0,03	0,05	0,02	20	0	
	ИЗ.												
OC	активи	33	850	760	82	200	0,28	0,08	0,15	0,05	203	7	
	р.												
Антра	исходн	1A	-	900	88	28	0,15	0,04	0,05	0,06	30	1	
	ые												
циты	карбон	1AK	660	810	85	46	0,10	0,03	0,02	0,05	48	2	
	ИЗ.												
А	активи	1AA	850	650	83	170	0,25	0,03	0,12	0,10	178	44	
	р.												

Содержание серы в использованных углях невысокое (0,5-1,4 %) и не оказывает влияния на характеристики углеродных адсорбентов. При заметного технологической переработке изменение элементного состава углей наиболее существенно происходит y наименее метаморфизованных бурых И длиннопламенных углей.

В целом анализ результатов позволяет определить особенности технологических операций и всего технологического процесса получения простых зерненных углеродных адсорбентов из рассмотренных ископаемых углей. Исходный уголь после предварительной очистки проходит дробление на щековой или молотковой дробилке и рассев на виброгрохоте или вибросите. Механическое воздействие на ископаемый уголь приводит к существенным изменениям в структуре угля и его реакционной способности. Степень изменения зависит как от состава и строения органических веществ исходных углей, так и от условий механического воздействия. Вероятно, при дроблении углей происходит изменение степени упорядоченности конденсированных углеродных слоев и увеличение содержания нерегулярной части структуры; все это приводит к росту реакционной способности углей, причем тем больше, чем выше степень метаморфизма углей. При механическом воздействии возможно проявление целого ряда физических явлений: изменение пористой структуры и удельной поверхности; образование новых активных поверхностей; появление интенсивных электрических полей, электронной эмиссии, свободных радикалов и химических изменений; изменение молекулярно-массового распределения; образование летучих продуктов и т.д.

При получении зерненных адсорбентов отпадает необходимость измельчения углей в целом, поскольку после дробления сразу отсеивается рабочая фракция -5+2 мм, что существенно снижает затраты на производство. Такой способ гранулирования в принципе подходит для всех типов углей, так как после проведения карбонизации выделенные зерна углеродных материалов

при дальнейшей переработке почти не спекаются, особенно при активации во вращающихся печах или печах с псевдоожиженным слоем. Механическая прочность таких адсорбентов находится в прямой зависимости от содержания и скорости выхода летучих веществ при нагревании, а также от внутренней спекаемости гранул. Для более полного использования мелких фракций исходных углей в технологической схеме производства адсорбентов возможно включение в схему операции доизмельчения угля и связующего и прессования заготовок для последующей карбонизации. Качество получаемых формовок зависит от количества связующего, температуры и давления прессования, гранулометрического состава и формы зерен и других факторов, влияющих на процесс прессования. Холодное прессование, то есть прессованию при 20-30 °C требуется давление прессования 120-250 МПа. Горячее прессование целесообразнее использовать тогда, когда форма и размеры пресс-форм соответствуют форме и размерам товарной продукции.

Базовые физико-химические характеристики углеродных адсорбентов определяют термообработка в контролируемой среде, или карбонизация. Поведения каменных углей в процессе их нагревания зависит от химического состава. В молекулярной структуре элементарных единиц органического вещества каменных углей прочность связей атомов неодинакова. Центральная конденсированное ароматическое ядро. содержащее более часть энергетически прочные связи, является термически устойчивым. Периферийные группы обладают значительно меньшей термической устойчивостью. Первой ступенью пиролиза является молекулярная реакция расщепления жесткой пространственной структуры органического вещества угля. Термическое расщепление больших молекул происходит по слабым связям с образованием свободных радикалов, дающих начало реакционным цепям. Вслед за реакции синтеза уплотнения расщеплением проходят (конденсации). Поликонденсацию, в результате которой образуются высокомолекулярные

вещества при нагревании угля, иногда рассматривают как бимолекулярную реакцию, хотя, возможно, правильнее говорить о более сложном процессе. Для каждого уровня температуры деструкция угля характеризуется двумя противоположными реакциями: расщепления И образования новых высокомолекулярных соединений. В результате расщепления возникают ароматические и алифатические соединения с более низким молекулярным весом, образующие жидкую и парогазовую фазы; одновременно в соединениях нелетучего остатка возникают свободные валентности и новые, более реакционно-способные группы. Путем их поликонденсации и полимеризации достигается синтез новых высокомолекулярных соединений, устойчивых при данной температуре. При этом наряду с твердым высокомолекулярным продуктом образуется добавочное количество низкомолекулярных жидких и газообразных соединений.

Таким образом, при нагревании углей в результате протекающих реакций распада и конденсации их органическая масса претерпевает сложные превращения с образованием новых газообразных, жидких и твердых продуктов. Последовательность превращений органической массы угля в процессе медленного нагрева характеризуется отдельными стадиями. Термическая деструкция начинается с отрыва боковых цепей макромолекул по наименее прочных связей сопровождается образованием месту И низкомолекулярных газообразных продуктов (Н₂O, CO₂ и др.). При дальнейшем повышении температуры в результате протекания необратимых реакций поликонденсации и полимеризации продуктов пиролиза угля происходит накопление твердой фазы в пластической массе, вследствие чего увеличивается ее вязкость, и она становится снова неоднородной и газопроницаемой: наступает момент начала образования жесткой структуры полукокса. При этом сопротивление пластической массы движению газов разложения уменьшается, снижаются их давление и скорость вспучивания.

Вспучивание прекращается, когда сопротивление образующейся жесткой структуры полукокса достигает величины, соответствующей давлению выделяющегося газа. Процесс формирования пластической угольной массы заканчивается при ее затвердевании и образовании полукоксовой структуры. К этому моменту исчезает жидкая фаза, твердый остаток становится жестким и приобретает свойства упруго-хрупкого тела. Температура, при которой уголь полностью утрачивает способность образовывать жидкую фазу и спекаться, лежит в пределах 525-575 °C (при скорости нагрева 3 град/мин), то есть на 80-100 °C выше начала затвердевания пластической массы. По данным исследований отдельных стадий термического превращения углей уплотнение и развитие полукоксовой структуры происходит постепенно и завершается в пределах 500-600 °C. Выше этих температур протекают дальнейшие термохимические превращения, происходящие в твердой фазе И соответствующие переходу полукоксовой структуры в коксовую. До момента затвердевания пластической угольной массы происходит интенсивный процесс ее разложения и выделяется более половины всех летучих веществ. Температурная область после начала затвердевания пластической массы сопровождается глубокими структурными превращениями, происходящими в период вторичного разложения; существенно изменяются химические, физикохимические и механические свойства твердого остатка. В процессе уплотнения молекулярной структуры твердого остатка происходит увеличение прочности вещества гранул, резко возрастающей, начиная с 550-600 °C до высоких температур. Период от начала затвердевания пластической массы угля до момента ее полного затвердевания предопределяет возникновение трещин. Для этого периода характерно выделение смолы и тяжелых углеводородов, что массы, вызывает большую потерю которая, естественно, должна сопровождаться значительным сокращением объема твердого остатка. Образование трещин в гранулах имеет прямую связь с динамикой усадки.

Возникновение трещин объясняется как результат реализации внутренних напряжений, возникающих вследствие несоответствия скоростей релаксации и усадки, то есть действия сил, препятствующих ее осуществлению. Интенсивность протекания структурных превращений в этот период превышает скорость возможной релаксации, поэтому температурный режим в стадии спекания должен быть мягким. В значительной мере он определяется свойствами исходных углей – выходом летучих веществ, спекающей способностью и др.

Следующий технологический процесс, позволяющий получить необходимую развитость пористой структуры, обширную создать И функционально направленную поверхность, это активация карбонизированных гранул с помощью водяного пара, двуокиси углерода, кислорода [16]. Активация - сложный гетерогенный процесс, включающий стадии подвода реагентов к поверхности частиц, диффузию их в поры, хемосорбцию на поверхности, химические реакции, десорбцию продуктов реакции и отвод их с поверхности пор. От соотношения скоростей отдельных стадий процесса зависит распределение концентраций окислителя в объеме гранул и, следовательно, формирование поверхности и пористой структуры үгля. Процесс присутствии водяного пара целесообразно вести В при 850-900 °C. При высоких температурах энергично окисляется поверхностный слой гранул, что приводит к снижению качества адсорбентов. Угли, большое активированные кислородом, содержат количество поверхностных окислов различного характера и проявляют при сорбции из катионообменный растворов ярко выраженный характер. Процесс активирования с помощью диоксида углерода протекает преимущественно при температурах выше 900°С. Эндотермичность реакции требует непрерывного подвода тепла в реакционную зону. Суммарная скорость активирования зависит как от реакционной способности углеродного материала и окислителя, так и от

формы и диаметра пор, толщины и геометрической формы частицы или гранул угля. Для получения развитой пористой структуры во всем объеме углеродной частицы процесс ее взаимодействия с окислителем должен протекать в "чисто" кинетической области, когда концентрация окислителя в порах по всей толщине частицы совпадает с его концентрацией в объеме. В кнудсеновской области (когда диаметр пор меньше длины свободного пробега молекул) длина свободного пробега заменяется диаметром пор. Таким образом, при определении условий активации пористых материалов в кинетической области необходимо знать характеристику их пористой структуры, что не всегда учитывается при изучении оптимальных условий синтеза активированных адсорбентов.

Полученные адсорбенты использованы нами для извлечения ионов металлов из технологических растворов [18].

Таблица 4

Сравнительные результаты кинетики адсорбции цианистых ионов тяжелых металлов из модельных растворов

([Au] = 5,5 мг/л, [Ag] = 16 мг/л, [Zn] = 9,5 мг/л; [Cu] = 30 мг/л, [CaO] = 0,02 %, V = 700 мл, m = 2 г)

Образец	Время адсорбции, ч												
		4					8		12				
	Au	Ag	Zn	Cu	Au	Ag	Zn	Cu	Au	Ag	Zn	Cu	
1K	0,8	9,0	9,0	27,5	0,2	4,5	9,0	27,5	0,04	2,3	9,0	27,5	
2К	0.75	9,0	9,0	27,5	0,2	4,5	9,0	27,5	0,04	2,1	9,0	27,5	
3Д	0,75	11,0	9,0	27,5	0,45	7,5	9,0	27,5	0,25	5,5	8,0	27,5	
3К	1.1	9,5	9,0	27,5	0,3	5,0	9,0	27,5	0,10	2,5	7,5	27,5	
2H	1,1	12,5	9,0	27,5	0,95	10,0	9,0	27,5	0,65	7,5	8,0	27,5	
1A	1,3	11,0	9,0	27,5	0,6	4,5	9,0	27,5	0,45	5,0	8,0	27,5	
7A	0.9	9,0	9,0	27,5	0,2	4,5	9,0	27,5	0,03	2,0	9,0	27,5	
ИГИ	11	9,0	9,0	27,5	0,7	8,0	9,0	27,5	0,45	7,5	9,0	27,5	
GW 612	0.9	9,0	9,0	30,0	0,2	4,5	9,0	27,5	0,10	3,1	9,0	27,5	
АМ-2Б	0,5	2,5	2,2	17,5	0,04	1,2	следы	2,0	0,01	0,4	следы	0,6	

В таблице: Углеродные адсорбенты на основе ископаемых углей:К-

коксующихся, Д-длиннопламенных, Н-нерюнгринских коксующихся, Аантрацитов; ИГИ-адсорбент ИГИ, адсорбент Японии GW 612, AM-2Б промышленный анионит.

Изучение процессов сорбционного извлечения золота и серебра из цианистых водных растворов с помощью углеродных адсорбентов, полученных из различных видов углеродсодержащего сырья, показало, что высокие значения констант скорости сорбции ионов золота из растворов имеют адсорбенты, полученные из коксующихся каменных углей. Обращает на себя внимание использование в качестве сырья каменных углей Кузнецкого угольного бассейна, особенно технологической марки К, дающих наилучшие по характеристикам углеродные адсорбенты. Заметна селективность извлечения цианидов золота и серебра даже в присутствии значительных преобладающих количеств ионов меди и цинка. Все представленные образцы по селективности превосходят промышленный анионит АМ-2Б, применяемый на фабриках страны для адсорбционного извлечения благородных металлов.

моделей внутридиффузионной Сравнительная оценка И внешнедиффузионной адсорбции по равновесным, кинетическим И стохастическим характеристикам позволяет считать наиболее вероятной внутридиффузионную модель адсорбции цианистых комплексов золота и серебра на адсорбентах. Однако, можно заключить, что процесс сорбции ионов благородных металлов частично носит ионообменный характер. При этом, сорбция не ограничивается простой заменой гидроксильных поверхностных групп или протонов на соответствующие сорбируемые ионы. Электронная оболочка тяжелых металлов, содержащая на предвнешнем слое d-электроны, также участвует в связеобразовании. Это приводит в ее деформированию, гибридизации и, в конечном итоге, к образованию не только ковалентных связей по месту замещаемых ионов, но и к образованию дополнительных координационных связей, что значительно увеличивает прочность закрепления

ионов на поверхности адсорбентов [19].

В целом, можно заключить, что углеродные адсорбенты, полученные из природных ископаемых углей отличаются селективностью по извлечению золота по сравнению с ионообменными смолами. Вероятно, избирательность адсорбции ионов благородных металлов определяется природой поверхности углеродного адсорбента и специфическим набором поверхностных соединений. Конкретная направленность избирательности адсорбции направлена на ионы способные к образованию прочных координационных соединений и имеющих сравнительно высокие значения окислительно-восстановительных потенциалов.

Сорбционную активность изучали также по отношению к ионам тяжелых металлов: хрома(VI) и хрома(III), марганца(II), железа(III), кобальта(II), никеля(II), меди(II) [20-22]. При исследовании адсорбции применяли метод переменных навесок и метод переменных концентраций. Адсорбцию из растворов проводили в статических и динамических условиях. В качестве сорбатов использовали растворы солей K_2CrO_4 , $CrCl_3$, $MnSO_47H_2O$, $FeCl_3$, $NiSO_47H_2O$, $CoCl_2$, $CuSO_45H_2O$, квалификации "х.ч". Концентрацию ионов металлов варьировали от 1 до 200 мг/л. Время контактирования сорбента с растворами соответствующих металлов составляло до 72 ч. Адсорбцию при повышенных температурах 313 К и 333 К проводили в термостатированной установке, перемешивание осуществляли на магнитной мешалке MM–5, контроль кислотности растворов проводили на универсальном иономере ЭB-74 со стеклянным электродом. Необходимое значение pH в буферных растворах создавали смешением 0,2 М растворов NH₃ и уксусной кислоты.

Максимальная сорбционная емкость сорбентов проявляется (табл.5), как правило, при таких значениях pH, которые соответствуют области осаждения гидроокисей (исключение составляют ионы хрома(VI), которые адсорбируются в кислой среде), практически для всех рассматриваемых ионов металлов. Предварительные кинетические исследования показали, что адсорбционное

взаимодействие в системе металлсодержащий раствор – углеродный сорбент протекает достаточно интенсивно. При исходной концентрации металлов 10-15 мг/л за 30 - 45 мин достигается 90 %-ная степень насыщения адсорбента. Для количественной оценки процесса адсорбции использовали метод логарифмирования кинетических кривых [21]. Расчет значений констант скорости адсорбции выполняли после преобразования кинетических уравнений по формуле:

 $K_c = lgC_0 - lgC/0, 4346$ t.

Полученные результаты приведены в табл.5. Высокие кинетические характеристики углеродных адсорбентов подтверждают полученные значения энергии активации (Е, кДж/моль) процессов, вычисленные по уравнению Аррениуса $K_c = A \cdot e^{-E/RT}$, после построения графической зависимости $lgK_c = f(1/T)$.

Параметры	Темпера-	Хром	Хром	Марганец	Железо	Кобальт	Никель	Медь
И	тура, ^о К	(III)	(VI)	(II)	(III)	(II)	(II)	(II)
константы								
рНопт	293	5.0-	1.5-2.5	8.5-10.5	3.0-5.0	7.5-9.5	10.0-	7.0-9.0
-		7.0					10.5	
$K_{c}^{-1}10^{-4}, c^{-1}$	293	0.81	4.10	0.47	0.58	0.69	0.21	0.34
E,		16.6	8.9	17.0	18.0	19.0	10.1	24.9
кДж/моль								
K _φ	293	0.30	0.88	0.37	0.58	0.83	0.16	1.29
<u>,</u>	313	0.28	1.08	0.32	0.53	0.70	0.21	1.21
	333	0.25	1.49	0.28	0.44	0.67	0.24	1.19
n _φ	293	1.14	2.50	3.60	3.70	2.53	1.82	3.22
A∞	293	0.51	1.18	0.59	0.79	0.99	0.27	1.42
ммоль/г	313	0.49	1.35	0.44	0.74	0.81	0.41	1.32
	333	0.43	1.90	0.39	0.65	0.77	0.55	1.29
Kp ⁻ 10 ⁻³	293	6.9	3.6	7.0	7.1	8.7	1.8	8.1
<u>^</u>	313	6.8	5.7	6.6	7.0	8.6	2.1	7.9
	333	6.7	9.7	6.2	6.9	8.5	2.7	7.7
Q		11.0	27.7	11.5	12.0	14.0	19.5	15.0
кДж/моль								
-ΔG		12.0	9.2	13.5	14.0	15.0	8.2	16.0
кДж/моль								
090		1.66	1.66	1.55	1.83	1.88	1.91	1.90

Таблица 5. Сравнительные параметры адсорбции ионов металлов

При оптимальных значениях pH методами переменных навесок и переменных концентраций были получены изотермы адсорбции ионов металлов на углеродных адсорбентах [22,23].

Анализ экспериментальных значений энергий активации процессов сорбции в статических условиях свидетельствует о протекании его в переходной (от кинетической к диффузионной) области. Адсорбцию ионов металлов можно рассматривать как сумму одновременно протекающих процессов диффузии и процессов закрепления молекул сорбируемого вещества на активных центрах углеродного сорбента. С повышением температуры адсорбция ионов металлов на углеродных сорбентах снижается (за ионов никеля(II) и хрома(VI)). С увеличением емкости исключением заполнения поверхности теплота адсорбции снижается, что говорит об энергетической неоднородности поверхности углеродных сорбентов. В начале заполняются участки, имеющие больший адсорбционный потенциал, поэтому первые порции сорбата поглощаются прочнее. При адсорбции ионов никеля(II) хрома(VI), приобретает И вероятно, важное значение устойчивость аквакомплексов этих ионов при оптимальной кислотности среды. Для их разрушения, как показали квантово-химические расчеты, при непосредственной сорбции и требуются дополнительные затраты энергии. Десорбция извлекаемых ионов металлов с насыщенных сорбентов эффективна методами химической обработки разбавленными растворами минеральных кислот - серной и соляной. Одновременно протекает регенерация углеродного сорбента, позволяющая повторно использовать его в цикловом режиме. Технология сорбционного [24] концентрирования металлов использована ионов нами лля кондиционирования промышленных растворов металлургических предприятий и очистки сточных вод. Наличие различий сорбционной активности при разной кислотности среды позволяет использовать этот фактор для селективного извлечения интересующего металла. Изменение температуры среды дает при

этом возможность повышать или понижать степень извлечения этого металла. Как показали испытания, возможно селективное извлечение целевого компонента, например никеля(II), из солевых стоков электролизного производства, с возвратом концентрированного раствора в электролитический процесс. При доочистке сточных вод целесообразна работа сорбционных колонн в динамическом режиме с псевдоожиженным слоем адсорбента. Проведение адсорбции ионов металлов при их совместном присутствии в растворе приводит к синергетическому эффекту, когда суммарная емкость превышает сумму предельных значений емкости для индивидуальных ионов металлов. Время защитного действия адсорбента при средних равновесных концентрациях ионов металлов от 0,25 до 0,80 мг/л составляет 250 часов на 1570 удельных объемов пропускаемых стоков. Сравнение результатов показывает, что исследуемые ионы металлов по адсорбционной активности располагаются в ряд Cu(II)>Cr(VI) > Co(II) >Fe(III) >Mn(II) >Cr(III) >Ni(II). Интересную, с нашей точки зрения, закономерность можно проследить, если применить для сравнения значения относительной электроотрицательности (ОЭО) этих металлов (табл.5). С ростом электроотрицательности возрастает величина предельной адсорбционной емкости адсорбентов. Адсорбция ионов хрома(VI) и никеля(II) стоит в этой закономерности особняком, вероятно, из-за того, что оптимальные условия проведения адсорбционных процессов с их участием существенно отличаются от других ионов.

Работа выполнена в соответствии с Координационным Планом НИР Научного Совета РАН по физической химии Шифр 21-03-460-09.

Литература

1. Железнова Н.Г., Кузнецов Ю.Я., Матвеев А.К. и др. Запасы углей стран мира.-М.: Недра, 1983.-167с.

2. Геология месторождений угля и горючих сланцев СССР. Том 12. Общие данные по угольным бассейнам и месторождениям СССР.- М.: Недра, 1978.

3. Касаточкин В.И., Ларина Н.К. Строение и свойства природных углей.- М.:

Недра, 1975.- 405 с.

4. Липович В.Г., Калабин Г.А., Калечиц И.В. и др. Химия и переработка угля.-М.: Химия, 1988.- 336с.

5. Русьянова Н.Д. Углехимия. - М. : Наука, 2003. – 315 с.

6. Тарковская И.А. Сто профессий угля. - Киев: Наукова думка, 1990. - 200с.

7. Олонцев В. Ф. Некоторые тенденции в производстве и применении активных углей в мировом хозяйстве. Хим. промышленность, 2000, № 8, с. 7-14.

8. Мухин В. М., Клушин В. Н. Производство и применение углеродных адсорбентов. – М.: Изд-во РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2012. – 308 с.

9. Передерий М.А. Термоокислительная активация бурых углей Канско-Ачинского бассейна: Дисс...канд. техн. наук.- М., 1973.

10. Комплексная переработка углей /В.П. Иванова, Г.В. Гребенщикова, Т.Ю. Байдал и др. // Тр. ИГИ.- М.: ИОТТ, 1988.- С. 107-116.

11. Пиролиз бурых углей. Под ред. В.И. Алехина.- Новосибирск: Наука, 1973.-263 с.

12. Дударев В.И., Ознобихин Л.М. Использование нефтяных коксов для получения углеродных адсорбентов // Химия твердого теплива. - 1999.-№2, - С.25-32.

13. Новый справочник химика и технолога. Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ. ч. 1. - С.-Пб.: АНО НПО «Мир и Семья», АНО НПО «Профессионал», 2002. 988 с.

14. Dudarev V.I., Domracheva V.A., Kovalskaya L.V., Volkov A. N. Production and study of carbon sorbents from long-flame coals // Solid Fuel Chemistry. -1999. V.33, N.1, -P. 43-46.

15. Afonina T.Yu., Oznobikhin L.M., Syrykh Yu.S., Dudarev V.I. Application of carbon adsorbents for extraction of silver ions from solutions and pulps // Russian Journal of Physical Chemistry. V.81, N.3, -P. 360-365.

16. Дударев В.И. Ископаемые угли в качестве сырья для производства углеродных материалов // Вестник ИрГТУ. –2002,– №12, –С.160-170.

17. Elshin V.V., Dudarev V.I., Oznobikhin L.M. Production and study of carbon sorbents with developed porous structure // Russian Journal of Applied Chemistry.-1999. V.72, N.2, -P. 332-334.

18. Randin O.I., Afonina T.Yu., Moskaeva N.Yu., Syrykh Yu.S., Dudarev V.I. On the nature of active centers in the sorption of cyanide complexes of noble metals on carbon sorbents // Metallurgy Journal of Non–Ferrous Metalls. 2008, V49, N 4, pp.237–240.

19. FomkinA.A., Tsivadze A.Yu., Shkolin A.V., Dudarev V.I. Mukhin V.M. Carbon adsorbents in gold cyanide recovery technology //Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces, 2014, Vol.50, No.6, pp.689–693.

20. Рыбарчук О.В., Драгунский А.В., Дударев В.И., Петухова Г.А. Сорбционное взаимодействие ионов хрома(VI) с углеродными адсорбентами // Физикохимия поверхности и защита материалов. -2021.- том 57.-№ 3. -С.1-6 DOI: 10.31857/S0044185621030207

21. Дударев В.И. Филатова Е.Г. Исследование адсорбции токсичных ионов электрогенерируемым гиббситом // Физикохимия поверхности и защита материалов. -2021.- том 57.-№ 2. -С.166-171 DOI: 10.31857/S0044185621020054

22. Иринчинова Н.В., Филатова Е.Г., Дударев В.И. Адсорбция ионов никеля(II) из водных растворов углеродными адсорбентами // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2017, № 1. –С. 75-80

23. Филатова Е.Г., Дударев В.И. Оптимизация электрокоагуляционной очистки сточных вод гальванических производств. –Иркутск : Изд-во ИрГТУ, 2013. – 140 с.

24. Дударева Г.Н., Иринчинова Н.В., Дударев В.И., Петухова Г.А. Изучение сорбционного извлечения никеля(II) из водных растворов //Физикохимия поверхности и защита материалов. -2019.- том 55.-№ 5. -С.488-495 DOI: 10.1134/ S0044185619050073

ГЛАВА 4

УГЛЕРОДНЫЕ АДСОРБЕНТЫ ДЛЯ ХРАНЕНИЯ ПРИРОДНОГО ГАЗА МЕТАНА: ГЕНЕЗИС, СИНТЕЗ, ПОРИСТОСТЬ, АДСОРБЦИЯ И.Е. Меньщиков, А.А. Фомкин, А.В. Школин, Е.В. Хозина

Институт физической химии и электрохимии РАН им. А.Н. Фрумкина *e-mail:* i.menshchikov@gmail.com

введение

Адсорбционные методы хранения и транспортировки энергетических газов, таких как метан и водород представляют собой значительный прикладной интерес [1-10], Хранение адсорбированного природного газа (метана) в порах адсорбента (технология АПГ) имеет ряд преимуществ по сравнению с известными методами компримированного и сжиженного газа [1-8].Существенным элементом адсорбционной системы хранения газа является микропористый адсорбент с определенной пористостью, которая обеспечивает достаточно высокую адсорбционную способность. Активированные угли являются весьма перспективными, поскольку хорошо разработана технология их производства, и многочисленные примеры демонстрируют высокую адсорбционную способность по отношению к метану, стабильность, гидрофобность и хорошие механические свойства [3, 5-8].

В многочисленных работах, посвященных численному моделированию адсорбции метана в углеродных адсорбентах, было показано, что для повышения эффективного аккумулирования необходимо специально подобрать адсорбент с определенной пористой структурой [9–12]. В ряде работ по численному моделированию адсорбции метана в порах щелевидной формы, было показано, что наибольшая адсорбционная плотность метана в микропорах при давлениях свыше 3.5 МПа достигается при ширине щели в интервале 1.0–1.2 нм [9–11].

На Рисунке 1 представлены зависимости плотности метана ρ_{CH4} в щелевидных порах со стенками из одного и двух слоев графена при температуре 273 К от их ширины H_{CC} (H_{CC} – расстояние между центрами атомов углерода, образующих стенки пор) [12].



Рисунок 1. Зависимости плотности метана ρ_{CH4} в щелевидных порах со стенками из одного (1) и двух (2) слоев графена при температуре 273К и давлении 7 МПа от их ширины H_{CC} [12].

Из Рисунка 1 следует, что имеются три характерных максимума плотности, соответствующих ширине пор $H_{CC} \sim 0.7$, 1.0-1.1 и 1.4 нм. В работе [12] указывается, что при таких параметрах пористой структуры углеродного адсорбента энергия взаимодействия «адсорбент-адсорбат» достигает максимума, что приводит к образованию адсорбционных ассоциатов в порах и, как следствие, росту величины адсорбции.

Теория объемного заполнения микропор Дубинина (ТОЗМ) [13–16] служит основой для описания адсорбционных явлений в микропористых адсорбентах. Теория основана на трех структурно-энергетических параметрах, характеризующих пористую структуру адсорбента и его адсорбционные свойства: объем микропор W_0 , средняя эффективная полуширина микропор x_0 и характеристическая энергия адсорбции стандартного пара бензола E_0 [13]. Эти параметры в совокупности с условием температурной инвариантности

характеристических кривых и коэффициентом подобия позволяют рассчитать величины адсорбции газов и паров в микропористых адсорбентах в широком диапазоне температур и давлений. Однако, эти параметры представляют собой некоторые эффективные средние величины и позволяют получить усредненную информацию о нанопористой структуре реальных пористых материалов, которая необходима для точной настройки свойств адсорбента для конкретных применений. Действительно, характеристическая энергия адсорбции E_0 зависит не только от среднего размера пор адсорбента, но и от химического состава поверхности пор, который определяется природой прекурсора, используемого для производства адсорбента, способа активации и от других факторов.

В большинстве исследований адсорбционных систем «углеродный адсорбент/ метан» обнаружена корреляция между адсорбционной активностью адсорбента и его структурно-энергетическими характеристиками [3, 6-8, 16–19]. Тем не менее, влияние таких важных факторов как прекурсор, морфология и распределение пор по размерам, наличие и плотность поверхностных функциональных групп и т.д., на величину адсорбции метана в том или ином микропористом углеродном адсорбенте представлено неоднозначно и требует более детального анализа [3, 6-8, 15]. Большое количество работ посвящено поиску углеродных адсорбентов с оптимальной пористой структурой, для конкретного применения, например, в аккумуляторах природного газа (АПГ) [8-12, 16-21]. Однако, в настоящее время отсутствует четкий алгоритм прогнозирования адсорбционных свойств реальных адсорбентов и систем на их основе, исходя из результатов численного моделирования на основе той или иной адсорбционной теории. Для этого необходимо определить степень приближения результатов теоретических расчетов к свойствам реальных адсорбентов, и, в конечном счете, возможность получения адсорбентов с заявленными характеристиками на основании предварительных теоретических оценок.

Целью настоящей работы является экспериментальное исследование ряда углеродных адсорбентов различного генезиса с сильно различающими структурно-энергетическими параметрами, рассчитанными с помощью теории Дубинина, и установление взаимосвязей между их физико-химическими свойствами, типом прекурсора, морфологии, наноструктуры материала и их адсорбционными свойствами по отношению к метану.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Адсорбенты

Активные угли обычно получают из органических и неорганических углеродосодержащих материалов на основе растительного сырья [21–22], полимеров [16, 22, 23], торфа и каменных углей разной степени метаморфизма [23–25], карбидов металлов и неметаллов [26, 27]. Известно, что выбор того или иного сырья (прекурсора) в сочетании с различными методами активации позволяет в определенной степени задать физико-химические свойства, параметры пористой структуры и химию поверхности углеродных адсорбентов [20–31]. Исходя из этого, представляется целесообразным условно разделить исследуемые углеродные адсорбенты по сырьевому признаку (прекурсору) на серии и кратко описать методы и условия их получения.

2.1.2. Углеродные адсорбенты из растительного сырья (С-серия)

Наиболее распространенные активные угли для очистки воды и водных растворов, решения проблем экологии, получают на основе древесины [30], скорлупы кокосового ореха [31], скорлупы грецкого ореха [32], косточки оливок [33], сливы, вишни и других плодовых растений [22, 34]. Активные угли также синтезируют из отходов производства риса, пшеница и сорго [35]. Основным преимуществом таких углей является малая зольность, позволяющая получать относительно дешевые адсорбенты методом парогазовой активации, без дополнительной стадии отмывки. Полученные таким способом адсорбенты,

к примеру, нашли широкое применение в процессах водоочистки. Тем не менее, для аккумулирования природного газа такие адсорбенты малоэффективны из-за широкого распределения пор по размерам [3], в связи с этим требуется разработка новых подходов к синтезу активных углей.

Термохимическая активация углеродсодержащих материалов позволяет получать адсорбенты с узким распределением пор по размерам. Нами исследованы углеродные адсорбенты С-1, С-2, С-7 и С-ЕС (С-серия, Таблица 1), которые получали из скорлупы кокосового ореха термохимическим методом активации с использованием КОН. Отметим, что производство углеродных материалов из растительного сырья включает в себя несколько этапов: измельчение и сепарация, карбонизация в анаэробной среде и термохимическая активация при температурах 1073–1173 К. Образцы данной серии отличаются степенью активации.

2.1.2. Углеродные адсорбенты, полученные из каменного угля (AR-V)

Активный уголь AR-V на основе каменноугольного сырья получен из пасты, представляющей собой смесь неокисленных тощих и слабоспекающихся углей с кондиционной препарированной лесотехнической смолой с последующими стадиями: гранулирования посредством экструзии через фильеры, сушки гранул в барабанной печи в диапазоне температур от 423 до 523 К, приготовления карбонизата во вращающейся печи при температуре от 773 до 873 К и парогазовой активации в среде водяного пара при температуре в диапазоне 1123–1253 К. Процесс синтеза описан подробно в [22].

2.1.3. Углеродные адсорбенты, полученные из торфа (Т-серия)

Измельченные и обезвоженные образцы торфа с высоким уровнем разложения или их смеси были использованы в качестве сырья для углеродных адсорбентов Т-серии. После дробления и разделения образцы прекурсора были пропитаны сернистым калием K₂S и перемешаны до образования однородной

упругой пасты. Полученные после прессования и гранулирования пасты, через фильеры с использованием экструзии, цилиндрические гранулы сушили, а затем карбонизировали в барабанной печи. Известно, что в процессе карбонизации топочными газами происходит удаление остаточной влаги и летучих веществ, а также разложение органической составляющей торфа. Активация гранул осуществлялась во вращающейся печи при температуре 1053–1133 К. Ввиду особенностей технологического процесса производства углей Т-серии, гранулы Т-серии могут содержать в своей массе до 30% калия, 10% серы и до 10% зольных компонентов. С целью максимального удаления примесей, после активации гранулы охлаждали и подвергали комплексной промывке, которая включает выщелачивание возвратными щелочными растворами, отмывку в воде и горячей соляной кислоте и окончательную отмывку водой. На завершающей стадии влажные гранулы направляли в барабанную сушилку и печь прокалки для снижения влагосодержания до 3–5%.

С целью дальнейшего развития пористости активных углей на основе торфа, проводится дополнительная активация в печи прокалки водяным паром [22, 25].

2.1.4 Углеродные адсорбенты на основе полимерного сырья (Р-серия)

Р-серия образцов активных углей включает углеродные адсорбенты, полученные из термореактивных полимеров: линейных (P-10) и сшитых (P-N), а также смесей полимеров (P-3, P-5, P-464 и P-300).

Адсорбент P-10 получен путем термического разложения термопластичного полимера поливинилиденхлорида (ПВДХ) в среде азота при температурах от 800 до 1000 К в результате следующей реакции [36]:

$$(C_2H_2Cl_2)_n \to 2nHCl + 2nC \tag{1}$$

Следует отметить, что из-за быстрого затвердевания конечного продукта, пиролиз ПВДХ протекает по твердофазному механизму без образования мезофазы, что характерно для многих линейных термопластичных полимеров

(поливинилхлорида, полистирола, и т.д.). В соответствии с данными [22] формирование максимальной пористости и развитой удельной поверхности углеродного адсорбента из ПВДХ завершается при температурах пиролиза от 773 до 873 К, в этом диапазоне температур выделяется до 95% НСІ. При более высоких температурах пиролиза величины объем пор и параметры, характеризующие пористость образца, уменьшаются.

Образцы Р-3, Р-5, Р-464 и Р-300 были получены с помощью жидкостного формования термореактивного сополимера фурфурола и эпоксидной смолы [22].

Полученные сферические гранулы были подвергнуты двухступенчатой карбонизации в печи при температуре 723–773 К и 1073–1123 К с последующей физической активацией в специальных контейнерах. Образцы были активированы с помощью водяного пара и диоксида углерода при температуре до 1123 К. Варьирование длительности стадий карбонизации или активации позволило получать адсорбенты с разной степенью выгорания углерода и, соответственно, с разными пористыми структурами.

Адсорбент P-N получали из фенолформальдегидной смолы, которая представляет собой термопластичный сшитый полимер [29]. Двухступенчатая карбонизация образцов осуществлялась в роторном барабане печи типа реторты с электрическим нагревом и в стационарной печи в среде двуокиси углерода при температурах 573–1073 К. После карбонизации образец подвергался активации помощью водяного пара и диоксида углерода при температуре 1173 К.

Следует отметить, что процесс карбонизации термопластичных углеродсодержащих материалов происходит при постепенном увеличении температуры в интервале между 573 до 3573 К и включает в себя четыре основных этапа [29], которые приводят к последовательному увеличению количества упорядоченного графита. Тем не менее, карбонизация образцов из

фурфурола и фенолформальдегидной смолы была завершена при температуре ниже 1273 К, что соответствует первым двум этапам коксования, для которых характерно образование только небольших кластеров упорядоченного углерода. Следовательно, можно предположить, что структура этих образцов отличается значительной степенью неупорядоченности углеродной фазы.

2.1.5 Углеродные адсорбенты, полученные из карбида кремния (AUK)

Углеродный адсорбент марки AUK получили в лабораторных условиях методом термохимического выщелачивания атомов кремния Si в потоке хлора Cl₂ из альфа-карбида кремния *α*-SiC, кристаллическая структура которого подобна вюрциту, при температуре 1273 К в соответствии с реакцией:

$$SiC + 2Cl_2 \rightarrow SiCl_4 + C$$
 (2)

В результате термохимической реакции образуется летучее соединение SiCl₄, которое удаляется из зоны реакции, при этом остается жесткая углеродная матрица с микропористой структурой [37, 38].

2.1.6 Адсорбтив

В экспериментальных исследованиях адсорбции использовали метан с чистотой 99.999%. Свойства метана, используемые для расчетов: молекулярная масса M = 16.0426 г / моль; температура кипения $T_0 = 111.66$ K; критическая температура $T_c = 190.77$ K; критическое давление $p_c = 4.641$ МПа [39]:

2.2. Экспериментальные методы

2.2.1 Рентгеновские исследования фазового состава, структуры; сканирующая электронная микроскопия

Данные по рассеянию и дифракции рентгеновских лучей, отличаясь по своей природе, позволяют получить разную информацию структуре исследуемых активных углей. Действительно, как показано в [40–42], дифрактограммы рентгеновских лучей в углеродных адсорбентах

определяются, главным образом, наличием и взаимным расположением кристаллитов, а интенсивность малоуглового рассеяния зависит, в конечном счете, от размеров пор, а не от пространственного положения упорядоченных доменов.

Эксперименты рентгеновской порошковой дифракции (РД) углеродных адсорбентов проводились с использованием дифрактометра Empyrean Panalytical в области углов рассеяния 20 от 10 до 120°. Перед измерениями образцы исследуемых активных углей истирали в порошок и укладывали на пластину, без использования какого-либо связующего, которую затем устанавливали на столик дифрактометра. Съемку проводили с применением геометрии фокусировки Брэгг-Брентано и использованием фильтрованного Ni-Си-Ка излучения ($\lambda_{Cu} = 0.1542$ нм). Для определения характеристик пористой адсорбентов использовали метод рассеяния рентгеновского структуры излучения на малых углах (МУРР) с помощью специального оборудования (SAXSess, Anton Paar). Изучение углового распределения рассеянного излучения проводили в широком диапазоне векторов рассеяния (q) от 0.1 до 27 нм⁻¹. На основе полученных экспериментальных данных рассеяния лучей при помощи метода касательных Гинье [43] для оценки размеров неоднородностей были рассчитаны характерные размерные параметры микропор углеродных адсорбентов.

Информация о морфологии и элементном составе поверхности получена с использованием сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) для механически измельченных образцов с использованием микроскопа Quanta 650 FEG (FEI, США), оборудованного датчиком Oxford energy dispersive X-ray detector.

2.2.2. Измерения адсорбции и определение структурно-энергетических характеристик материалов

Структурно-энергетические характеристики изученных адсорбентов, такие как удельной объем микропор W_0 , стандартная характерная энергия адсорбция по бензолу E_0 и эффективная полуширина микропор x_0 были получены с использованием уравнения Дубинина-Радушкевича [13,44] для экспериментальных данных по адсорбции стандартного пара бензола при температуре 293 К. Значение удельной площади поверхности S_{BET} были рассчитаны с использованием данных адсорбции азота при 77 К [45].

Экспериментальные измерения адсорбции метана в широком диапазоне давлений и температур были проведены с использованием методов и экспериментальных установок, которые описаны в [46–48]. Адсорбцию определяли как полное содержание адсорбированного вещества в адсорбционном поле адсорбента (3):

$$a = (Q - (V - V_a) \rho_g) / (m_0 \mu).$$
(3)

Здесь, Q – количество газа, введенного в объем измерительной системы, г; V – общий объем системы, см³; V_a – объем адсорбента с микропорами, см³/г; ρ_g – плотность газовой фазы при заданном давлении P и температуре T, г/см³; m_0 – масса регенерированного адсорбента, г; μ - молекулярная масса.

Удельный объем углеродного адсорбента с микропорами V_a , определяли как сумму удельного объема скелета адсорбента V_{sk} , полученного методом гелиевой пикнометрии и удельного объем микропор W_0 , определенного в рамках ТОЗМ:

$$V_a = V_{sk} + W_0 \tag{4}$$

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1. Структурно-энергетические характеристики адсорбентов

В [48, 49] показано, что ТОЗМ может быть использована для определения адсорбции метана в углеродных адсорбентах в широком диапазоне давлений и температур. При этом используется уравнение Дубинина-Радушкевича или более общее уравнение Дубинина-Астахова [13]:

$$a = a_0 \exp\left[-\left(\frac{A}{E}\right)^n\right],\tag{5}$$

где $A = RT \ln (P_S/P)$, [кДж/моль] – дифференциальная мольная работа адсорбции; a_0 [ммоль /г] – предельная величина адсорбции при температуре T[K], которая зависит от удельного объема микропор адсорбента W_0 , [см³/г]; E, [кДж/моль] – характеристическая энергия адсорбции для газа; параметр nопределяется химией поверхности и степенью однородности пористой структуры адсорбента. Для описания адсорбционных свойств углеродных адсорбентов используется уравнение (2) с параметром $n \sim 2$, а для цеолитов: $n \sim$ 3. В предлагаемой работе при определении структурно-энергетических характеристик (СЭХ) использовалось уравнение Дубинина-Радушкевича с n = 2.

Согласно ТОЗМ и уравнению (5) количество адсорбированного газа зависит от двух ключевых параметров: характеристической энергии адсорбции E и объема микропор W_0 . В случае выбора щелевидной модели пор, что обусловлено способом получения углеродных адсорбентов, характеристическая энергия адсорбции E связана с эффективным радиусом или полушириной пор x_0 соотношением: $E = 12\beta / x_0$, где β – коэффициент подобия для исследуемого газа. Он определяется относительно стандартного пара бензола как $\beta = E/E_0$ Одновременное увеличение E и W_0 , которое приведет к росту адсорбции газа, довольно сложно реализовать практически. Действительно, развитие пористой структуры в углеродных адсорбентах в процессе активации обеспечивает повышение объема W_0 и радиуса пор x_0 . В то же время, расширение пор приводит к уменьшению значения E, но высокие значения характеристической энергии адсорбции в углеродных адсорбентах с узкими микропорами [38] обеспечивают значительные величины адсорбции при низком давлении. С другой стороны, объем микропор является решающим параметром адсорбции при высоких давлениях, который определяет максимальное количество адсорбированного вещества.

На Рисунках 2 и 3 представлены изотермы адсорбции стандартного пара бензола на изученных углеродных адсорбентах от давления при температуре 293 К.



Рисунок 2. Изотермы адсорбции/десорбции бензола на активных углях P-N (1), P-10 (2), P-3 (3), P-5 (4), P-300 (5), C-EC (6), C-1 (7) при температуре 293 К. Закрашенные символы – адсорбция, незакрашенные – десорбция, линии – аппроксимация.



Рисунок 3. Изотермы адсорбции/десорбции бензола на активных углях Т-3 (1), Т-6 (2), С-7 (3), AUK (4), AR-V (5) при температуре 293 К. Закрашенные символы – адсорбция, незакрашенные – десорбция, линии – аппроксимация.

Резкий подъем изотермы адсорбции в начальной области давлений и последующий выход на плато свидетельствуют о преимущественно микропористой структуре адсорбентов. Значения СЭХ, рассчитанные для исследуемых адсорбентов по уравнению Дубинина-Радушкевича (см. Табл. 1), свидетельствует о хорошо развитой микропористой структуре.

На изотермах адсорбции бензола в адсорбентах Т-серии, каменного угля (AR-V), а также некоторых активных углях Р-серии (P-3, P-5, P-N) и С-серии, в частности для образца С-7, наблюдается петля гистерезиса сорбции/десорбции, что свидетельствует о наличии определенного числа мезопор.

Из Рисунков 2, 3 следует, что наибольшие величины адсорбции пара бензола характерны для активных углей Р-300 и Т-6, полученных из полимерного и торфяного сырья, соответственно. Это подтверждается также сравнением параметров СЭХ (см. Табл.1). В частности, в этих адсорбентах обнаружены самые высокие удельные поверхности по БЭТ: $S_{БЭТ}$ (P-300) = 2015 ${\rm m}^2/{\rm r}$; $S_{БЭT}$ (T-6) = 1334 ${\rm m}^2/{\rm r}$. Следовательно можно предположить, что пористая

структура образцов Р-300 и Т-6 определяет их эффективность в качестве адсорбентов, например, метана.

Таблица 1. Структурно-энергетические свойства исследованных активных углей.

Серия	Обр.	сырье а	продукт _b	Синте 3 ^с	<i>Е</i> ₀, кДж∕ моль	<i>W</i> ₀ , см ³ /г	<i>х</i> ₀ , нм	$S_{ m BET},$ ${ m m}^2/{ m c}$	<i>W_S</i> , см ³ /г	$S_{\rm me}, M^2/\Gamma$	$W_{\rm me},$ cm ³ /r
	P-10	ПВДХ	Ι	TP	30.0	0.47	0.40	972	0.47	-	-
н	P-N	ΦΦΡ			20.7	0.44	0.58	864	0.53	23	0.09
Иd	P-300		п		13.5	0.95	0.89	2015	0.95	-	-
-ce	P-3	Фур-	11	ΠΓΑ	18.7	0.50	0.64	980	0.80	41	0.30
Ч	P-464	фурол			23.2	0.49	0.52	998	0.72	74	0.23
	P-5		III		21.2	0.53	0.57	1093	0.88	391	0.35
	T-3			TXA	16.9	0.50	0.71	962	0.63	78	0.13
I-cep	T-6	Торф	IV	+ АВП	19.1	0.60	0.63	1334	0.70	96	0.10
L .	T-4			TCA	20.6	0.48	0.58	957	0.72	105	0.24
К	C-1				19.7	0.62	0.61	1111	0.62	-	-
Иd	C-2	Растит.	V	TVA	19.1	0.58	0.63	1112	0.60	52	0.02
S S	C-7	сырье	v	IAA	23.9	0.40	0.50	790	0.42	31	0.02
0	C-EC				24.7	0.34	0.49	665	0.34	-	-
-	AUK	SiC	VI	TXA	29.0	0.51	0.41	1431	0.51	-	-
-	AR-V	Мин. уголь	IV	АВП	13.1	0.26	0.91	894	0.31	35	0.05

^{*а*} ПВДХ – поливинилиден; ФФР – фенолформальдегидная смола.

^b I – крупнозернистый порошок; II – твердые сферические зерна разной фракции; III – твердые сферические зерна монодисперсной фракции; IV – экструдированные гранулы; V – измельченная фракция; VI – монолитный стержень.

^с ТР – термическое разложение; ПГА – парогазовая активация; АВП – активация водяным паром; ТХА – термохимическая активация.

Очевидная разница в значениях СЭХ углеродных адсорбентов (см. Табл. 1), несомненно, отражает различия в их пористых структурах. Так, углеродные адсорбенты P-10, АУК и C-1, C-2, C-7, C-EC являются в основном микропористыми, тогда как пористая структура адсорбентов, полученных из фурфурола, фенолформальдегидной смолы и торфа, включает значительную долю мезопор. В принципе, значения СЭХ позволяют рассматривать все изученные образцы в качестве эффективных адсорбентов для хранения метана в широком диапазоне температур и давлений, поскольку они обладают относительно высокими значениями объема микропор W_0 , поверхности $S_{\text{БЭТ}}$, а также соответствующими размерами микропор $0.8 \leq 2x_0 \leq 1.8$ нм, которые обеспечивают высокую плотность адсорбированного в них метана (Рис.1). Анализируя значения СЭХ, в качестве наиболее перспективных адсорбентов метана можно отметить образцы Р-300 и Т-6, которые обладают высоким объемом микропор, при этом особенностью пористой структуры Р-300 является отсутствие мезопор. Тем не менее, приведенные в Табл. 1 значения СЭХ не могут рассматриваться как точные характеристики реальной кристалло-химической структуры адсорбентов. Дополнительная структурная информация о факторах, влияющих на адсорбционные свойства исследуемых углеродных адсорбентов, таких как морфология и химический состав, может быть получена из данных рентгеновской дифракции и мало-углового рассеяния, а также электронной микроскопии.

3.2. Элементный химический состав и морфология поверхности 3.2.1. Анализ элементного состава

Таблица 2 представляет элементный состав адсорбентов, определенный по данным СЭМ/EDX путем усреднения десяти определений по поверхности каждого адсорбента.

ΤE			Пол	имер			Раст	итель	ное сы	ырье		Торф		SiC	Coal
Элемен	£-4	P-5	P- 464	P- 300	P-10	Nd	C- C-	C-7	C-2	C-1	£-T	T-4	T-6	AUK	AR- V
С	96. 2	96. 7	96. 7	96. 1	91. 0	95. 0	92. 0	96. 0	93. 0	92. 0	75. 6	81. 6	71. 5	96.0	90.7
0	3.5	3.2	2.7	3.7	7.2	5.0	6.9	3.5	6.5	6.0	18. 3	14. 7	21. 0	3.2	6.3
К	-	-	-	-	-	-	1.1	0.5	0.5	2.0	0.2	0.3	0.2	-	-
S	0.3	0.1	0.6	0.2	-	-	-	-	-	-	0.7	1.2	0.7	-	0.1
Si	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2.9	1.1	5.2	0.5	1.3
Al	-	-	-		-	-	-	-	-	-	1.9	0.3	0.7	-	1.1
Cl	-	-	-	-	1.3	-	-	-	-	-	-	0.2	0.2	0.3	-
Ca	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.2	0.5	0.5	-	0.3
Fe	-	-	-	-	0.5	-	-	-	-	-	0.2	0.1	-	-	0.2

Таблица 2. Элементный состав поверхностного слоя ряда исследованных углеродных адсорбентов (в ат. %).

Как следует из данных Таблицы 2, поверхность всех образцов содержит в основном углерод и кислород. Гетероатомы Al, Si, Cl, Ca, Fe частично унаследованы от сырья, а частично от активирующего реагента (например, K₂S) и процесса активации. Содержание углерода в образцах, полученных из фурфурола и смолы, достигает 95–97%, тогда как в образце P-10, полученного из ПВДХ, содержится 91 ат.% углерода. Значительное содержание кислорода на поверхности P-10 связано с высокой концентрацией свободных химических связей на его поверхности. Кроме кислорода, образцы, полученные из полимеров, содержат примеси S и Cl, которые определяются составом сырья и процессом активации. Адсорбент P-300 характеризуется преимущественным содержанием углерода на поверхности и наличием следов серы, что обусловлено каталитическим процессом получения исходного сырья.

Адсорбенты С-серии помимо углерода и кислорода 92–96 и 3.5–7 ат.%, соответственно, содержат также примеси калия, что обусловлено естественным составом исходного сырья – скорлупы кокосового ореха.

Данные СЭМ по химическому составу образцов Т-серии указывают на наличие значительного количества посторонних фаз, унаследованных от прекурсора торфа, который характеризуется различной степенью метаморфизма и сложным химическим составом (Al, Si, Cl, Ca, Fe), а также процессом химической активации с использованием K₂S. Образец Т-6 с самой высокой степенью активации обладает самым низким содержанием углерода (71.5 ат.%) и самой высокой концентрацией других элементов (S, Cl и Si), оставшихся после активации. Очевидно, что эти элементы могут играть роль центров образце Т-6, наличие которых обуславливает адсорбции в высокую характеристическую энергию адсорбции E_0 (Таблица 1). При этом, как следует из Табл. 1, этот образец отличается существенным объемом микропор W_0 за высокой степени активации. Приведенные данные счет позволяют рассматривать угли, полученные из торфа, особенно Т-6, в качестве эффективных адсорбентов, например, в АПГ системах в широком диапазоне температур и давлений.

Следует отметить, что образцы P-300 и T-6 обладают высокой адсорбционной активностью по бензолу (см. рис. 2 и 3, и Табл.1), однако, как отмечалось выше при анализе Табл. 2, отличаются друг от друга составом поверхности. И при этом, для обоих образцов характерны значительные объемы микропор, что и определяет их высокую адсорбционную способность (см. Табл. 1).

Наличие незначительного количества примесей (кислород, кремний, хлор) на поверхности адсорбента AUK связано с неполным удалением Si из решетки карбида кремния при термохимической активации в потоке хлора.

Поверхность активного угля AR-V включает в свой состав в основном углерод и кислород, а также содержит примеси Al, Si, Ca и Fe, унаследованные от своего прекурсора – каменного угля.

3.2.2. Морфология поверхности

Изображения поверхности ряда исследованных углеродных адсорбентов, полученные при различных увеличениях, представлены на Рис. 4 и 5.

Анализ снимков СЭМ, полученных в масштабах от 40 до 100 мкм (Рис. 4) указавает на зависимость морфологической структуры углеродных адсорбентов от типа прекурсора и процесса активации.

В частности, поверхность образца наиболее активированного угля С-1, полученного из растительного сырья (Рис. 4А), испещрена цилиндрическими порами с диаметром до 30–40 мкм. В то же время, структура поверхностного слоя образца С-7 с меньшей степенью активации (Рис. 4В) включает домены с размерами ~100×100...200 мкм, которые состоят из упорядоченно ориентированных углеродных гребневидных образований, чьи размеры составляют ~20×50...70 мкм.

Как видно из Рис. 4В, на поверхности разлома (inside) активного угля P-N, полученного из фенолформальдегидной смолы, наблюдаются поры сферической формы с размером до ~20–30 мкм, которые напоминают структуру сыра. Следует отметить, что гранула P-N с внешней стороны обладает достаточно ровной и однородной поверхностью с дефектами в виде выходящих на поверхность пор.

Активный уголь P-300 (прекурсор – фурфурол) с внешней стороны гранулы имеет ровную и гладкую поверхность (outside) без видимых дефектов. Однако при рассмотрении разлома гранулы (inside) можно наблюдать шероховатую поверхность с углеродными агломератами округлой формы, а также макропоры разной формы с размерами до ~ 50 µм (Рис. 4Г). Следует выделить образец P-10 (прекурсор – поливинилиденхлорид), поверхность которого является наиболее однородной и плотной среди исследованных углей и не содержит крупных пор (Рис. 4Д).


Рисунок 4. СЭМ изображения поверхностного слоя адсорбентов, полученных с использованием кокоса: С-1(А) и С-7(Б); фенолформальдегидной смолы: Р-N(В); фурфурола: Р-300(Г); поливинилиденхлорида: Р-10(Д); торфа: Т-3(Е) и Т-6 (Ж); карбида кремния AUK (З); каменного угля AR-V (И), представленные в масштабах 40 и 50 мкм. Выделенная область на изображении поверхности Р-N представляет собой фрагмент поверхности образца в масштабе 100 мкм.

Чешуйчатая структура поверхностей образцов Т-3 и Т-6 (прекурсор – торф, Рис. 4E and Ж), по-видимому, определяется особенностями морфологии исходного сырья и является более неоднородной по сравнению с Р-10 (Рис. 4Д). Однако широких макропор с размерами сечений 40–50 мкм на их поверхностях не обнаружено, что указывает на высокую плотность активного углерода.



Рисунок 5. СЭМ изображения поверхностного слоя адсорбентов, полученных с использованием кокоса: С-1(А) и С-7(Б); фенолформальдегидной смолы: Р-N(В); фурфурола: Р-3 (Г) и Р-300 (Д); поливинилиденхлорида: Р-10 (Е); торфа: Т-3 (Ж) и Т-6 (З); каменного угля AR-V (И); карбида кремния AUK (К), представленные в масштабах 1(Г), 2 (И) и 5(A-H, К) мкм. Выделенный квадратный фрагмент поверхности Р-3 представлен в масштабе 1 мкм (Г).

Как видно на Рис. 4(3), образец угля AUK также имеет шероховатую поверхность, наблюдаются макропоры неупорядоченной формы с резко очерченными краями, их размеры не превышают ~100 мкм.

На зернистой поверхности активного угля AR-V (Рис. 4И) наблюдаются хаотично распределенные поры с размерами до ~10-20 мкм.

Снимки поверхностного слоя исследуемых адсорбентов, полученные при больших увеличениях, также демонстрируют зависимость морфологии поверхности образцов от используемого сырья (Рис. 5).

Влияние степени активации углеродных адсорбентов на морфологию их поверхности подтверждается сравнением снимков для образцов С-серии, полученных из одинакового сырья (кокос), но различающихся степенью активации: С-1 и С-7 (Рис.5 А и Б). В отличие от образца С-7 с шероховатой поверхностью и небольшими вкраплениями, а также порами диаметром менее 0.5 мкм, относительно гладкая поверхность более активированного адсорбента С-1 включает транспортные цилиндрические макропоры с диаметром сечения ~1 мкм и более узкие поры с сечением менее 0.5 мкм.

По-видимому, использование разных полимеров в качестве сырья для получения адсорбентов Р-серии является причиной очевидных различий в морфологии поверхностного слоя образцов Р-N, Р-3 (или Р-300) и Р-10 (см. Табл.1). Так, структура образца Р-10 (Рис.5 Д), полученного из ПВДХ, является более плотной по сравнению со структурой образцов из фурфурола (Р-3 и Р-300) (Рис.5 Г и Е) и формальдегидной смолы (Р-N) (Рис.5 В): его поверхность представляется наиболее однородной при низких и промежуточных увеличениях. Кроме того, следует отметить наличие транспортных макропор с круглым сечением ~5 мкм на относительно гладкой поверхности Р-N, которые не наблюдаются на снимках для других образцов Р-серии. Как видно на снимках при разрешении 5 мкм, поверхность адсорбентов Р-3, а также Р-300

отличается зернистой структурой без характерных морфологических особенностей, при этом видны поры, чьи размеры не превышают 1 мкм, (Рис.5 Г и Е). При этом, изменение масштаба до 1 мкм позволяет различить шероховатую поверхность образца Р-3 с углеродными фрагментами до 0.2 мкм и макропорами до 0.1–1 мкм.

Изображения гранул адсорбентов Т-3 и Т-6, (Рис. 5Ж и 3) демонстрирует неоднородную зернистую поверхность с порами, размеры которых не превышают 2–10 мкм.

На шероховатой поверхности AR-V (Рис. 5И) видны кристаллоподобные образования с размерами до 1–2 мкм, зазоры между которыми образуют развитую систему транспортных макропор с размерами ~0.8 мкм.

Согласно данным СЭМ (Рис. 5Д,Е,К) наиболее плотными активными углями, в структуре которых отмечено незначительное содержание макропор, являются угли P-10, P-300 и AUK. При этом образец AUK отличается наиболее гладкой поверхностью, напоминающей скол кристалла, и его пористая структура в основном состоит из микро- и ультрамикропор.

Очевидно, что адсорбенты с небольшой долей макропор (или при их отсутствии) в общем объеме пор при прочих равных условиях (*ceteris paribus*) будут отличаться более высокой адсорбционной способностью, в том числе по отношению к метану, обеспечивая значительную объемную емкость систем АПГ.

3.3. Ренгеновские исследования

3.3.1. Порошковая рентеновская дифракция

Рентгеновские дифрактограммы для всех серий активных углей разделены в соответствии с типом прекурсора и представлены на Рисунках 6A–D.



Рисунок 6. Рентгеновские дифрактограммы углеродных адсорбентов, полученных из полимерного сырья (А); растительного сырья (Б); торфа (В); карбида кремния AUK и каменного угля AR-V (Γ). Рефлексы графита (002), (100), (101), (11) и (112) и SiO₂ (100) и (112) показаны пунктирными линиями.

Рентгеновские дифрактограммы (*I*(20)) показывают, что все углеродные адсорбенты представляют имеют рефлексы, свидетельствующие о наличии графитоподобных структур; также наблюдаются примеси других кристаллов (кварца и альбита). Образцы могут быть объединены в две группы. Различие между ними состоит в степени упорядоченности графитовой фазы и отностительной доли упорядоченной фазы. Это различие можно объяснить на примере образцов P-N and P-3 (Рис. 6А). На дифрактограммах наблюдается

относительно сильные и широкие пики альбита, которые сооответсвуют существованию относительно часто встречающихся кристаллитов углерода с достаточно высокими межслоевыми расстояниями по сравнению с идеальным графитом. Как показано в [50, 51], при размерах кристаллитов графита менее 2–3 нм, ширина и положение пиков 002 не может быть использовано для надежного определения размера и межрешеточного расстояния вследствие сильного влияния структуры и морфологии стеков графеновых слоев и терминации поверхности. Все другие образцы этой серии обладают сильным рассеянием фона вследствие аморфной фазы и плоховыраженными графитовыми пиками.

Таким образом, с точки зрения дифракции P-N и P-3 могут быть описаны как относительно большие (около 1–2 нм) графитоподобные кристаллиты, внедренные в аморфную матрицу. Количество нанокристаллов намного меньше, чем в других образцах. Аналогичные выводы можно сделать из анализа других серий. Суммируя, можно заключить, что образцы P-N, P-3, C-1, C-2, T-3 и AR-V принадлежат к первой группе, т.е. нанокристаллиты в аморфной фазе.

Сильные пики высокоупорядоченного графита наблюдаются в образцах T-3, T-4 and AR-V. Эти графитовые криситаллиты, по- видимому унаследованы от прекурсоров – торфа и угля различной степени метаморфизма. Процессы активации и термообработки способствовали их упорядочеванию и росту.

Рисунок 4А демонстрирует рентгеновские дифрактограммы для углеродных адсорбентов Р-серии с широкими рефлексами графита: (002), (10) и (11) для большинства образцов. Наличие небольших пиков, свидетельствующих о присутствии малого количества кристаллической фазы, может быть связано с возникновением локальных зародышей графита, турбостратного углерода, при термообработке исходного материала. Присутствие узких ярко выраженных рефлексов в дифрактограммах для образцов Р-N и Р-300 указывает на небольшое количество кристаллической фазы графита.

Наблюдение относительно небольшой интенсивности рефлекса (002) в образцах P-10 и P-464 обусловлено существенной неупорядоченностью их структуры, что возможно определяет высокие значения E_0 (см Рисунок 6А и Табл. 1). Интересно отметить, что образцы P-5 и P-300 демонстрируют весьма сходные кривые $I(2\theta)$ с размытыми рефлексами графита, что свидетельствует о достаточно высокой степени аморфности этих адсорбентов. Однако, значения СЭХ для образцов P-5 и P-300, определенные из данных адсорбции бензола с помощью ТОЗМ, сильно отличаются (Табл. 1), что отражает существенные различия в их адсорбционных свойствах.

Рентгеновские дифрактограммы адсорбентов С-серии также демонстрируют три широких рефлекса (002), (10) и (11), связанных с высокой степенью неупорядоченности графита (см. Рис. 6Б). Для всех образцов на дифрактограммах наблюдается значительная интенсивность при малых углах, обусловленная наличием пористости, а также широкие рефлексы графитовой фазы. Как следует из Рис. 6Б, кривые $I(2\theta)$ для пар C-1/C-2 и C-7/C-EC практически идентичны, что коррелирует с соотношением значений СХЭ, определенными для них с помощью теории Дубинина (см. Табл. 1). Интересно отметить, что кривые $I(2\theta)$ для адсорбентов Р-N, полученных из полимерного (P-N) и растительного сырья (C-1/C-2) имеют близкие черты, что указывает на независимость фазового состояния активного углерода от состава прекурсора.

Дифрактограммы образцов из торфа Т-3, Т-4 и Т-6 (Рис. 6В) позволяют выявить наличие других фаз, в частности, SiO₂, в дополнении к графиту.

Низкая интенсивность рассеяния при малых углах (Т-4, Т-6) указывает на небольшое количество крупных структурных неоднородностей. При этом образец Т-6, имеет спектр рентгеновского рассеяния весьма близкий к спектру адсорбента Р-300, что вероятно свидетельствует о близости механизмов образования микропор в крупных турбострактных углеродных структурах.

Рентгенограмма для образца AUK (Рис. 6Г) демонстрирует сильно выраженные графитовые рефлексы (002), (10). Дифрактограмма характеризуется резким увеличением фона при малых углах и размытым рефлексом графита (002) асимметричной формы при (20 ° <2 θ <30 °). В то же время, наблюдается ярко выраженный рефлекс графита (10) при 40 ° <2 θ <50 °.

Большое количество узких пиков малой интенсивности на дифрактограмме для образца AR-V (Рис. 6Г) свидетельствует о наличии определенного количества упорядоченной кристаллической фазы, так же как и в образце Т-4. Увеличение малоуглового рассеяния является незначительным, что связано с небольшим содержанием графита в аморфном состоянии и может свидетельствовать о низкой пористости адсорбента. Можно предположить, что активный уголь AR-V, получаемый из каменного угля разной степени метаморфизма, в котором содержание углерода И примесей может варьироваться, также неоднороден по составу. В частности, некоторое количество углерода может оставаться в своем первоначальном в виде больших упорядоченных графитовых кластеров, которые характеризуются узкими рефлексами (002) и (10). Другая часть углеродной фазы может скорее всего находится в аморфном состоянии.

3.3.2. Маулоугловое рассеяние рентгеновских лучей

Малоугловое рассеяние рентгеновского излучения позволяет получать информацию о надатомной структуре вещества при разрешении от долей нанометра до сотен нанометров, анализируя зависимость интенсивности рассеяния *I* от вектора рассеянии $q=4\pi \cdot \sin(\theta)/\lambda$ [1/нм], где 20 угол рассеяния рентгеновских лучей, λ – длина волны падающего рентгеновского излучения [40–42].

В общем случае показатель зависимости интенсивности рассеяния рентгеновских лучей $I \sim q^n$, или наклон линейной функции $\log I \sim n \log q$ при

представлении в логарифмических координатах оказывается чувствительным к особенностям морфологии образца, и точки перегиба позволяют определить характерные размеры структурных неоднородностей системы, являющихся объектами рассеяния. Исходя из этого, можно выделить четыре области на кривых I=f(q) при малых и средних углах рассеяния, представленных на Рис. 7 в логарифмических координатах для углеродных адсорбентов различного происхождения.



Рисунок 7. Интенсивность рассеяния рентгеновских лучей как функции вектора рассеяния *q* при малых и средних углах для углеродных адсорбентов различного происхождения.

Линейность графиков Гинье в области III (2–8 нм) указывает на рассеяние от монодисперсной системы, что позволяет рассчитать параметр пористой структуры углеродных адсорбентов, а именно радиус инерции микропор *R*g [40–42]. Формула Гинье в линейной форме имеет вид [43]:

$$\ln I = \ln I_0 - kR_g^2 \theta^2$$

$$\ln I = \ln I_0 - k(q^2 R_G^2), \qquad (6)$$

где коэффициент *k* определяется геометрией поры.

В случае использования щелевидной и цилиндрической моделей пор, которые, очевидно, являются наилучшим приближением к реальным порам в углеродных адсорбентах с точки зрения механизма формирования их пористой структуры, значения коэффициента k равны 1.0 и 1.2, соответственно. Радиус инерции поперечного сечения цилиндрической поры R_{GC} с поправкой на бесконечную длину вдоль продольной оси может быть оценен по формуле:

$$q^{2}I(q) = I_{0} \exp\left[-R_{GC}^{2}q^{2}/2\right].$$
(7)

В случае щелевидной поры уравнение для расчета *R*_{GS} (радиус гирации для щелевидной модели пор) записывается в виде:

$$q^{2}I(q) = I_{0} \cdot \exp\left[-R_{GS}^{2}q^{2}\right].$$
(8)

Средние размеры цилиндрических и щелевидных модельных пор, а именно, радиус $R_{\rm T}$ и ширина щели $H_{\rm s}$, можно оценить, используя следующие соотношения: $R_T = 2^{1/2} R_{GC}$ (9a) и $H_s = 3^{1/2} R_{GS}$ (9b).

Дубинин с соавторами [52] установили для относительно однородных по химическому составу углеродных адсорбентов с достаточно узким распределением щелевидных пор по размерам:

$$R_g = K \cdot x_0 \approx x_0 \sqrt{\left(\frac{\gamma^2}{2} + \frac{1}{3}\right)}$$
(10)

где коэффициент пропорциональности *К* определяется отношением радиуса кристаллита *r* к полуширине микропоры: $\gamma = r/x_0$, и может быть определен из эмпирического соотношения:

$$E_0 R_{\rm G} = 14.8 \pm 0.6$$
 Дж·нм/моль, (11)

при условии постоянства параметра γ для идеального углеродного адсорбента и выполнении равенства (10): *K*=1.23. Таким образом, из (10) и (11) может быть получено соотношение между $R_{\rm G}$ и средней эффективной полушириной x_0 :

$$R_{\rm G} = (1.23 \pm 0.05) \, x_0, \tag{12}$$

На Рис. 8 представлены значения параметров R_G , R_T , и H_s в зависимости от средней эффективной полуширины микропоры x_0 для всех типов исследованных адсорбентов (А), а также образцов углей Р-серии (Б), С-серии (В) и Т-серии (Г). Данные для активных углей AR-V и AUK представлены только на Рис. 8А.





Рисунок 8. Корреляция между размерами модельных микропор, оцененных по данным МУРР: радиус инерции $R_{\rm G}$ (•), радиус цилиндрической поры $R_{\rm T}$ (•), ширина щелевидной поры, $H_{\rm S}$ (•) и, средней эффективной полушириной x_0 , рассчитанной с использованием уравнений ТОЗМ для всех изученных серий углеродных адсорбентов (А); адсорбентов Р-серии (Б); адсорбентов С-серии (В), прямая со стрелкой – результат аппроксимации линейной функцией параметров $R_{\rm T}$ и $H_{\rm S}$; адсорбентов Т-серии (Г). Прямая линия соответствует линейному соотношению (8) при K=1.23. Пунктиром обозначены границы области выполнения равенства (10).

Расхождение данных $R_{\rm G}$ для большинства образцов С- и Р-серий относительно линейной зависимости (10) составляет ~ 20%, что позволяет сделать вывод о близости их структуры к однородным углеродным адсорбентам. В то же время, наблюдаемое отклонение данных для ряда адсорбентов от прямой, соответствующей уравнению (10), можно связать с рядом особенностей их структуры и химического состава, обнаруженных при анализе данных РД и СЭМ:

 Непостоянство отношения размеров кристаллита к полуширине поры (параметр γ) в объеме адсорбента, отражающее значительную неоднородность фазового состава данного углеродного материала, что является причиной распределения пор по размерам и форме. Примером служит образец P-300, отличающийся высокой степенью аморфности, что подтверждаются данными

РД, а также P-10, чья микропористая система не может быть описана ни одной из используемых моделей формы пор (см. Рис. 8Б).

2. Неоднородность химического состава адсорбентов, связанная с наличием примесей, обнаруженная, прежде всего, для исследованных образцов Т-серии (Рис. 8Г), а также AR-V (Рис. 8А). Действительно, согласно данным рентгеновской дифракции и СЭМ, углеродные адсорбенты, полученные из торфа и каменного угля, характеризуются значительным содержанием различных химических элементов, что обусловлено сложным составом прекурсоров.

Хотя, как следует из Рис. 8А для всех типов углей, невозможно определить какаую либо функцию, описывающую корреляцию между радиусом инерции R_G (по данным МУРР) и средней эффективной полушириной микропор x_0 (ТОЗМ) не обнаружено, тем не менее, наблюдается тенденция возрастания функции R_G (x_0). Аналогичная тенденция была обнаружена для зависимостей R_T (x_0) и H_s (x_0).

Однако анализ данных для каждой группы позволяет определить конкретное соотношение между этими величинами (Рис. 8Б–Г). А именно, для С-серии зависимости $R_{\rm T}(x_0)$ и $H_{\rm s}(x_0)$ можно описать линейной функцией (рис. 8В), при этом линия не пересекает начало координат. Такое отклонение от соотношения 1:1 также наблюдалось Ширяевым с соавт. [42] и вероятно является результатом различных формализмов, использующихся при расчете параметров по данным РД и адсорбции.

Рассмотрим зависимость величины $E_0 \cdot R_G$, определенной по данным измерений адсорбции бензола и МУРР для исследуемых активных углей, от типа сырья (см. Табл. 3).

Таблица 3. Значения величины $E_0 \cdot R_{\rm G}$, определенной по данным адсорбции и МУРР для исследуемых активных углей, полученных из различного сырья.

Обр.	Сырье	$R_{\rm G}$,	$E_0 \cdot R_{\rm G}$,		
		Нм	кДж∙нм/моль		
P-10		0.65	18.6		
P-N		0.60	12.4		
P-300	полимер	0.75	10.1	13.8*	
P-3		0.66	12.4		
P-464		0.63	14.5		
P-5		0.71	14.9		
T-3		0.50	8.5		
T-6	торф	0.48	9.1	9.3*	12.8**
T-4		0.50	10.3		
C-1		0.65	12.8		
C-2	раст.	0.60	11.2	12.0*	
C-7	сырье	0.60	14.4	15.2	
C-EC		0.58	14.2		
AUK	SiC	0.55	16.1	-	
AR-V	МИН.	0.90	11.9	-	
	уголь				
*усредненные значения по серии адсорбентов					
**усредненное значение по всем адсорбентам					

Из данных, представленных в Таблице 3, следует, что средняя величина произведения $E_0 \cdot R_G$ для всех рассматриваемых адсорбентов составляет 12.8 кДж·нм/моль, что ниже значения, полученного Дубининым и Плавником [52]. Тем не менее, для каждой серии адсорбентов можно выявить некоторые особенности, определяемые типом сырья. Так, для углеродных адсорбентов из P- и C-серий средние значения 13.8 и 13.2 кДж·нм/моль в большей степени приближаются к величине из равенства (11). Отметим, что, как следует из данных СЭМ по элементному составу поверхностного слоя и РД по фазовому составу, адсорбенты этих серий состоят преимущественно из углерода в разупорядоченном состоянии, и практически не содержат примесей.

Следуя этой логике, естественно ожидать, что много меньшие значения $E_0 \cdot R_G$, чем в ур. (11), будут получены для адсорбентов Т-серии – 9.3 кДж нм/моль, а также для образца AR-V, что является следствием высокой

гетерогенности поверхности этих адсорбентов за счет присутствия примесей (см. Табл. 2) и особенностями механизма формирования пористой структуры вследствие химической активации. Важно отметить, что при увеличении объема микропор углеродных адсорбентов с неоднородным химическим составом, наблюдается тенденция к увеличению отклонения от уравнений (10) и (11), что связано с возрастанием влияния химических примесей в процесс адсорбции.

Таким образом, при анализе зависимости величины $E_0 \cdot R_G$ для того или иного углеродного адсорбента, необходимо рассматривать как геометрические характеристики пористой системы, зависящие от условий карбонизации и активации, так и степень однородности его химического состава, во многом определяющей энергию взаимодействия адсорбат-адсорбент. И, следовательно, можно предположить высокую эффективность таких углеродных адсорбентов, как например, Р-300 и Т-6 ($E_0 \cdot R_G = 10.1$ и 9.1 кДж нм/моль, соответственно), чья адсорбционная способность определяется в первом случае высокой степенью активации, подразумевающей развитую пористость и значительный объем пор, а во втором – особенностями химии поверхности, обусловленными присутствием гетероатомов.

Иными словами, поры различных углеродных адсорбентов могут иметь аналогичную конфигурацию и размеры, как следует из данных МУРР, однако необходимо учитывать влияние неоднородности химического состава поверхностного слоя адсорбента на характеристическую энергию адсорбции *E*₀.

Полученные результаты имеют важное значение для разработки на основании ТОЗМ алгоритма прогнозирования адсорбционных свойств углеродных адсорбентов при выборе типа сырья и условий их получения.

3.4. Адсорбция метана

Адсорбция метана в изучаемых углеродных адсорбентах исследовалась в диапазоне температур 178–333 К и подробно обсуждались в наших предыдущих работах [8, 16, 18, 19, 38, 47–49].

В настоящем исследовании эти данные были проанализированы с помощью ТОЗМ с учетом химического и фазового состава образцов, полученных из различных прекурсоров. На Рис. 9 представлены значения адсорбции метана, на адсорбентах серии АУ при температуре 303 К и давлениях 0.1, 3.5 и 10 МПа, в зависимости от основных параметров ТОЗМ: характеристической энергии адсорбции E_0 (рис. 9А) и объема микропор W_0 (Рис. 9Б).





Рисунок 9. Адсорбция метана в исследуемой серии АУ при T = 303 K и P = 0.1, 3.5 10 МΠа зависимости и в от основных параметров TO3M: характеристической энергии адсорбции (А) и объема микропор (Б). рассчитанных по уравнению Д-Р. Символы пронумерованы в том же порядке, что и образцы в таблице 1. Пунктирные линии представляют собой линейную аппроксимацию.

Как видно из рис. 9А и 9Б, данные могут быть аппроксимированы линейной функцией в координатах уравнения Д-Р, что согласуется с механизмом объемного заполнения микропор. Наблюдаемые изменения увеличением давления наклона этих линий с отражают изменения вклада СЭХ в адсорбционную емкость образцов АУ. относительного Уменьшение наклона графика $\lg a = f(E_0^2)$ до нуля с увеличением давления (см. 9А) является результатом уменьшенного влияния взаимодействий рис. адсорбат-адсорбент на адсорбцию метана. Адсорбционная способность микропористых адсорбентов метана при высоком давлении сильно зависит от объема микропор. Линейный тренд зависимости между объемом микропор и гравиметрической адсорбционной способностью по метану в углеродных адсорбентах, полученных разными методами из различных прекурсоров, также показан в [5]. Следовательно, если размер пор превышает удвоенный диаметр молекулы метана, плотность адсорбированного метана уменьшается. Кроме того, необходимо учитывать влияние распределения пор по размерам на адсорбцию метана.

Для более четкой картины влияния физико-химических свойств исследуемых адсорбентов на адсорбционную способность метана были построены гистограммы абсолютной адсорбции метана при 303 К и 0.1, 3.5 и 10 МПа (см. Рис. 10).

Выбор значений давления осуществлялся из следующих соображений. Значение 0.1 МПа соответствует среднему уровню минимального остаточного давления (P_X) в системе адсорбированного природного газа (АПГ) и определяет доставляемую емкость системы потребителю [1–3]. В общем случае для достижения максимальной эффективности системы АПГ необходимо минимизировать адсорбцию газа при P_X . Значения 3.5 МПа и 10 МПа соответствуют эффективной области максимального рабочего давления (P_W) системы АПГ [3].



A



Б

Рисунок 10. Абсолютная адсорбция метана в углеродных адсорбентах при 303 К и давлениях (МПа): 0.1 (А), 3.5 и 10 (Б). Значения максимальных значений адсорбции в каждой серии адсорбентов обозначены символами «звезда».

Как следует из Рис. 10А при давлениях, близких к атмосферному, максимальная емкость адсорбции метана наблюдается для адсорбентов с высокой характеристической энергией адсорбции E_0 (см. Табл. 1): P-10 ($2x_0 = 0.8$ нм), T-6 ($2x_0 = 1.26$ нм) и C-7 ($2x_0 = 1.0$ нм).

При высоких давлениях (Рис. 10Б), соотношение активности адсорбции образцов Р- и С-серии меняется. Решающим фактором становится объем микропор W_0 . Действительно, Р-300 ($2x_0 = 1.78$ нм), полученный из фурфурола, с наибольшим значением W_0 адсорбирует наибольшее количество метана, несмотря на одно из самых низких значений E_0 . Такая же ситуация наблюдается для адсорбентов, полученных на основе растительного сырья, при этом максимальные значения адсорбции метана наблюдаются для С-1 ($2x_0 = 1.22$ нм). Среди углей, полученных из торфа, образец Т-6 ($2x_0 = 1.26$ нм), обладающий значительным объемом микропор W_0 , также демонстрирует самую высокую адсорбционную активность по отношению к метану.

На первый взгляд, отмеченная корреляция может быть логически объяснена с точки зрения ТОЗМ и уравнения Дубинина-Радушкевича без учета

природы сырья. При этом ряд углеродных адсорбентов с шириной микропор в интервале от 0.8 до 1.2 нм, соответствующем максимальным значениям плотности адсорбированного метана, демонстрирует высокую адсорбционную емкость по метану. Тем не менее, отметим ряд важных фактов.

Несмотря на то, что для адсорбентов P-10 ($2x_0 = 0.8$ нм) и AUK ($2x_0 = 0.82$ нм) получены близкие значения E_0 и W_0 , их адсорбционная активность по метану значительно отличается как при низких, так и высоких давлениях. Аналогичная ситуация наблюдается для пары адсорбентов T-4 ($2x_0 = 1.16$ нм) и P-N ($2x_0 = 1.16$ нм), полученных из разных прекурсоров. Другим примером может служить образец C-EC ($2x_0 = 0.98$ нм), который обладает наибольшим значением E_0 среди адсорбентов C-серии, и при этом демонстрирует самую низкую адсорбционную активность при всех давлениях.

При объяснении приведенных фактов необходимо учесть, что при низких давлениях адсорбционные свойства адсорбентов с относительно малым объемом микропор W_0 во многом определяются химическим состоянием поверхности, влияющем на энергию адсорбции. Так, согласно данным СЭМ, элементный состав поверхностного слоя адсорбента P-10 содержит 9 % примесных атомов, что в 2 раза больше, чем обнаружено для AUK (см. Табл. 2), что и определяет его преимущество в адсорбции метана при низком давлении при сравнении с AUK. Аналогично, согласно данным СЭМ (см. Табл. 2), разнообразие химического состава торфа, обуславливает значительное содержание примесей в поверхностном слое адсорбента T-4 – 18.4 ат.%, включая такие элементы как O, K, S, Si, Al, Cl, Ca, Fe, которые служат центрами адсорбции с высокой энергией. Именно неоднородность химического состава T-4 обеспечивает его высокую адсорбционную активность по отношению к метану по сравнению с P-N.

Сравнительный анализ гистограмм адсорбции метана при низких и высоких давлениях (рис. 10) позволяет оценить эффективность использования в

АПГ системах углеродных адсорбентов, полученных из разного сырья и разными методами, с точки зрения активной емкости, которая определяется как разность между величинами адсорбции при рабочем давлении (свыше 3 МПа) и остаточном (0.1 МПа) [2]. Из Рис. 10 следует, что наиболее эффективным адсорбентом из рассматриваемых углей является P-300, проявляющий низкую адсорбционную активность при давлениях около 0.1 МПа, и достаточно высокую при рабочих давлениях свыше 3 МПа. Так, его активная емкость при давлении аккумулирования метана 3.5 МПа составляет ~ 8.2 ммоль/г. В тех же условиях, наиболее эффективный адсорбент при низких давлениях T-6 обладает активной сорбционной емкостью ~ 6.3 ммоль/г. Наименее эффективными оказались с точки зрения активной адсорбционной емкости адсорбенты P-10 и AR-V ($2x_0 = 1.82$ нм): 4.9 и 3.1 ммоль/г при давлении 3.5 МПа, соответственно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследован ряд углеродных адсорбентов различного происхождения и технологии синтеза с целью разработки эффективного метода хранения метана в адсорбированном состоянии. Пористая структура полученных материалов изучена с помощью стандартных методов адсорбции на основе ТОЗМ.

Результаты исследования углеродных адсорбентов методами рентгеновской дифракции и малоуглового рассеяния рентгеновских лучей показали, что их фазовый состав определяется типом прекурсора и способом синтеза. Все материалы содержат в основном углерод, для которого характерны специфические рефлексы неупорядоченного графита. Анализ рентгеновских дифрактограмм и данных SEM-EDX по элементному составу углеродных адсорбентов на основе торфа и природного угля указывает на наличие существенного содержания примесных фаз, унаследованных от исходного сырья. Сравнение снимков СЭМ поверхности углеродных адсорбентов позволило оценить влияние прекурсора и способа активации на ее морфологию,

в частности степень однородности и наличие макропор. На основе данных МУРР были рассчитаны размерные характеристики микропор – радиусы инерции для цилиндрической и щелевидной моделей микропор. Для ряда микропористых углеродных адсорбентов, полученных и полимерного и растительного сырья, обнаружена линейная зависимость между радиусом инерции, характеризующим размеры микропор и определенным из анализа данных МУРР, и полушириной микропор, рассчитанной из изотерм адсорбции стандартного пара бензола с использованием ТОЗМ. В общем случае существует корреляция между этими параметрами для всех изученных адсорбентов. Исключение составляют адсорбенты, полученные из торфа, характеристическая энергия адсорбции которых определяется особенностями развития пористой структуры при химической активации, что подтверждается данными сканирующей элктронной микроскопии и диффракции рентгеновских лучей.

Сравнительный анализ адсорбционной активности исследованных адсорбентов по отношению к метану на основе полученных закономерностей показал, что:

1. Эффективность адсорбентов с достаточно однородным химическим составом определяется объемом микропор и их шириной (0.8-1.2 нм), которая обеспечивает максимальную плотность адсорбированного метана. Максимальная величина адсорбции метана в области малых давлений (0.1 МПа) получена для адсорбентов, полученных ИЗ карбида кремния, поливинилиденхлорида и кокоса, AUK, P-10 и C-7.

2. Неоднородность химического состава микропористого углеродного адсорбента, определяемая типом сырья, является причиной появления высокоэнергетических центров адсорбции, которые вносят существенный вклад в адсорбцию метана. В результате, образцы, полученные из торфа, такие как Т-6, демонстрируют высокую адсорбционную активность даже при ширине пор ~

1.2-1.4 нм, после прохождения максимума по плотности при 1.1. нм (по результптам ТОЗМ и МД, рис.1).

3. Повышение удельной адсорбционной емкости систем аккумулирования природного газа в области средних давлений (до ~10 МПа) требует соответствия структурно-энергетических характеристик адсорбента, оптимизированных к термодинамическим характеристикам (давление, температура) системы хранения газа.

Благодарность

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием (Проект № 0081-2019-0018) с использованием оборудования Центра коллективного пользования ИФХЭ РАН.

Литература

[1] A. Grint, S.T. Takagishi. Adsorbed Natural Gas (ANG) Research Conducted by Atlanta Gas Light Adsorbent Research Group (AGLARG). Final Report. (1990–1993). (Des Planes, IL: Gas Research Institute, End-Use Techn. Development Division, 1994)

- [2] T.A. Makal, et al., Chem. Soc. Rev. 41 (2012) 7761–7779.
- [3] A.Yu. Tsivadze, et al., Russ. Chem. Rev. 87 (2018) 950–983.
- [4] A.Yu. Tsivadze, et al., Russ. Chem. Rev., 88 (2019) 925–978.
- [5] K.V. Kumar, et al., Chem. Rev. 117 (2017) 1796–1825.
- [6] A.A. Fomkin et al., Colloid J. 81 (2019) 607–612.
- [7] A. Policicchio, et al. Fuel. 104 (2013) 813–821.
- [8] I.E. Men'shchikov, et al., Adsorption J. 23 (2017) 327–339.
- [9] H. Tanaka, et al., Chem. Phys. Lett. 352 (2002) 334–341.
- [10] M.D. Ganji, A. Mirnejad, A. Najafi, Sci. Technol. Adv. Mat. 11 (2010) 045001.
- [11] X. Zhu, Y.P. Zhao, J. Phys. Chem. C. 118 (2014) 17737–17744.
- [12] K.M. Anuchin, et al., Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 50 (2014) 173–177.
- [13] M.M. Dubinin, Carbon. 27 (1989) 457-467.
- [14] A.A. Fomkin, et al., Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 55 (2019) 413–419.
- [15] G. Sdanghi, et al., Int. J. Hydrogen Ener., 45 (2020) 25912–25926.
- [16] A.A. Fomkin, et al., Colloid J. 79 (2017) 144–151.
- [17] M. Bastos-Neto, et al. Jr. Appl. Surf. Sci. 253 (2007) 5721–5725.
- [18] E.M. Strizhenov, et al., Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 48 (2012) 614–619.
- [19] E.M. Strizhenov, et al., Prot Met Phys Chem Surf. 49 (2013) 521–527.
- [20] W. Djeridi, et al., L. El Mir. Mater. Lett. 99 (2013), 184–187.
- [21] K.C. Kemp, et al. Nanotechnology, 38 (2015) 385602, Epub 2015 Sep 2.

[22] В.М. Мухин, А.В. Тарасов, В.Н. Клушин. Активные угли России, Металлургия, Москва, 2000, 352 с.

[23] В.М. Мухин, И.Д. Зубова, В.В. Гурьянов, А.А. Курилкин, В.С. Гостев Новые технологии получения активных углей из реактопластов // Сорбционные и хроматографические процессы. 2009. Т. 9. Вып. 2, С.191.

[24] F. Yan-Yan, et al., Chin. Phys. B. 23 (2014), 028201.

- [25] Y. Uraki, et al., BioResources, 4 (2009), 205–213.
- [26] S.-H. Yeon, et al., J. Power Sources. 191 (2009), 560–567.
- [27] E. Kockrick, et al., Kaskel, Carbon. 48 (2010) 1707–1717.
- [28] M.E. Casco, M. Martínez-Escandell, E. Gadea-Ramos. Chem. Mater. 27 (2015)
- [29] В.Б. Фенелонов. Пористый углерод. Изд-во Инст. Катализа СО РАН: Новосибирск: 1995. -518 с.

[30] A.P. Ramirez, S. Giraldo1, M. Ulloa, E. Flórező and N.Y. Acelas, J. Phys.: Conf. Ser. 935 (2017) 012012(1-6) .

- [31] Z. Hu, M.P. Srinivasan, Micropor. Mesopor. Mat. 43 (2001) 267–275.
- [32] G.B. Kambarova, Sh. Sarymsakov, Solid Fuel Chem. 42 (2008) 183–186.
- [33] J.de D. López-González, et al., Carbon. 18 (1980) 413-418.
- [34] A. Aygün, et al., Micropor. Mesopor. Mat. 66 (2003) 189–195.
- [35] T. Zhang, et al., Bioresource Technology 101 (2010) 1983–1991.
- [36] J.J. Kipling, R.B. Wilson, Trans. Farad. Soc. 56 (1960) 557–562.

[37] Н.Ф. Фёдоров, Г.К. Иванюк, Д.Н. Гаврилов. Углеродные адсорбенты из неорганических соединений углерода //Углеродные адсорбенты и их применение в промышленности. М.: Наука, 1983. С. 20.

[38] A.V. Shkolin, A.A. Fomkin, V. A. Sinitsyn, Colloid J. 70 (2008) 849-854.

[39] В.В. Сычев, А.А. Вассерман, В.А. Загорученко и др. Термодинамические свойства метана. М.: Изд-во стандартов, 1979. 348 с.

[40] L.A. Feigin and D.I. Svergun Structure analysis by Small-Angle X-Ray and Neutron Scattering. Plenum Press, New York and London,1989

[41] Glatter, O. and Kratky, O. (Eds.), Small-angle X-ray Scattering. Academic Press, London, 1982

- [42] A.A. Shiryaev, et al., J. Phys: Conf. Series 848 (2017) 012009.
- [43] A. Guinier, Ann. Phys. 11 (1939) 161–237.
- [44] M.M. Dubinin, Progress Surface Membrane Sci. 9 (1975) 1–70.
- [45] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, J. Amer. Chem. Soc. 60 (1938), 309–319.
- [46] A.A. Pribylov, et al., Zeolites. 11 (1991), 846–849.
- [47] A.A. Fomkin, et al., J. Meas. Techn. 58 (2016) 1387–1391.
- [48] I.E. Men'shchikov, et al., Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 51 (2015) 493-498.
- [49] I.E. Men'shchikov, et al., Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 52 (2016) 575–580.
- [50] A.M. Rutman, Yu.A. Skakov, Sov. Phys. Cryst. 34 (1989) 338-341
- [51] H. Fujimoto, Carbon. 41 (2003) 1585–159.
- [52] M.M. Dubinin, G.M. Plavnik, Carbon. 6 (1968) 183–192.

ГЛАВА 5

АКТИВНЫЕ УГЛИ: ОТ ПРОТИВОГАЗОВ К ЗАЩИТЕ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

В. М. Мухин

АО «Электростальское научно-производственное объединение Неорганика», 144001, Россия, г. Электросталь, ул. К.Маркса, д. 4

Активный уголь – старейший из обнаруженных человеком естественных адсорбентов. Использовании этого адсорбента в различных сферах человеческой деятельности еще в 400-200 годах до н. э. упоминается в сохранившихся источниках информации. Так, например, в Индии его использовали для очистки и хранения воды, в Греции – при лечении отравлений, в странах Арабского Востока – в виноделии для осветления красных вин. Эти примеры являются свидетельствами того, что адсорбенты, близкие по свойствам к таковым современного промышленного производства, находятся в природе или могут быть получены при использовании некоторых примитивных приёмов обработки естественного углеродсодержащего сырья [10].

Первая мировая война (1914-1918) дала толчок широкомасштабному производству активных углей во всех промышленно развитых странах (в том числе и в России) для использования их в коробках противогазов. Среди многих проблем, обусловленных этой войной и требовавших решения в кратчайшие сроки, одной из важнейших была проблема защиты армии от высокотоксичных отравляющих веществ.

Крайне тяжёлые последствия воздействия на солдат и офицеров капельножидких (в том числе аэрозольных) и парообразных (газообразных) отравляющих веществ побудили большое число химиков к лихорадочным разработкам средств защиты армии от названного воздействия, в частности,

средств защиты органов дыхания. Среди них был профессор Петербургского политехнического института и одновременно заведующий Центральной лабораторией министерства финансов Николай Дмитриевич Зелинский (1861-1953). Именно он установил бесплодность попыток создания универсального средства защиты органов дыхания на основе химической реакции: химический поглотитель мог обезвредить один токсичный газ, но не весь арсенал имеющихся отравляющих веществ.

В результате интенсивной работы в лаборатории Н. Д. Зелинского и его сотрудников был создан противогаз на основе активного угля. Его эффективное использование определялось высокой молекулярной массой отравляющих веществ, пары которых при атаке стелятся по земле. Активный уголь избирательно извлекает такие вещества из воздуха независимо от того, представлены ли они индивидуальными соединениями или их смесями. Необходимо подчеркнуть, что весьма значимым качеством активного угля является его гидрофобность: он практически не чувствителен к атмосферной влаге и не снижает активности в её присутствии.

Методика активации угля, предложенная Зелинским, предусматривала двукратное прокаливание смоченного водой угля в газовых печах или ретортах при 800-900 °C. Блестящие результаты испытаний противогаза с использованием хлора, фосгена и хлорпикрина наряду с простотой его конструкции обеспечили возможность быстрого снабжения армии этими защитными средствами, что спасло жизнь тысячам солдат и офицеров. «Я изобрёл его не для нападения, а для защиты миллионов молодых жизней от страданий и смерти» - напишет впоследствии Н. Д. Зелинский о своём угольном противогазе.

Опыт противогазовой техники был использован при разработке разнообразных рекуперационных установок, оснащённых адсорберами со стационарным слоем активного угля. Интенсивные работы в этом направлении

вели немецкие инженеры. Извлечение бензола из светильного и коксового газов, улавливание паров органических растворителей из газовых выбросов производств резинотехнических изделий, бензина из природных газов, эфира и спирта из паровоздушных потоков производств лекарственных порошков – вот далеко не полный список основных направлений использования углеадсорбционных технологий рекуперации из газовой фазы ценных компонентов в период с 1920 по 1930 годы. Десорбцию из активного угля поглощённых веществ во всех случаях осуществляли водяным паром [7].

Прогрессивное увеличение численности населения и интенсивное развитие промышленности выдвинули новые задачи, в частности, обусловленные загрязнением биосферы антропогенными выбросами и ставшие особенно актуальными примерно к середине XX века. В практическом решении этих задач важнейшую роль играют активные угли.

Загрязнение окружающей среды сделало экологическую безопасность важной составляющей национальной безопасности в целом. Сегодня практически вся планета и, особенно, районы массового проживания людей подвержены серьёзным экологическим угрозам, главными из которых являются: радиационное загрязнение территорий, угнетение почв кислотными дождями, загрязнение почв химическими веществами и пестицидами, разливы нефти на суше и море, разрушение атмосферы. Загрязнение биосферы резко снижает качество жизни людей; так, по данным ВОЗ (2002 г.) факторы, влияющие на здоровье человека, зависят от: питания и образа жизни – 51, экологии – 39, медицины – 10% [1–6].

Проблемы глобального загрязнения окружающей среды поднимались еще раньше российским учёным, профессором МХТИ им. Д.И.Менделеева Н.В. Кельцевым, предложившим магистральный путь разрешения ситуации. Он писал: «В настоящее время, когда вопрос жизни и смерти стоит уже не только перед армией, но и перед всем человечеством, обеспокоенным

катастрофическим загрязнением биосферы, настало время вновь обратиться за помощью к адсорбции – одному из самых эффективных методов защиты окружающей среды от загрязнений» [7].

В силу своих физико-химических свойств углеродные адсорбенты (активные угли) являются уникальными и идеальными сорбционными материалами, которые позволяют решать большой круг вопросов обеспечения экологической безопасности человека, окружающей среды и инфраструктуры [8-17].

Активные угли (AV) – это высокопористые материалы, получаемые в виде зёрен или порошка на основе различного углеродосодержащего сырья, обладающие развитой внутренней поверхностью (до 2500 м²/г) и имеющие высокие поглотительные характеристики по примесям, находящимся в очищаемых средах (в воздухе, газах, воде и других жидкостях, почве).

В качестве исходного сырья для получения таких АУ могут использоваться различные углеродосодержащие материалы, такие как: каменные угли, торф, древесина, скорлупа орехов и косточки плодов. В последние годы резко увеличились исследования по получению активных углей из различных углеродосодержащих отходов, таких как органопластики, опилки, лигнины, целлолигнины, различные отходы растениеводства (солома сельскохозяйсвенных культур и др.) [38].

В пористой структуре активного угля (объёме микропор и мезопор) происходит поглощение любых типов органических микропримесей за счет адсорбционных сил (сил поверхностного взаимодействия) [20–29].

Активные угли – это второй по широте применения материал на Земле (не по тоннажу, а по областям применения): первый – это железо, а второй – это активный уголь. А вот по величине своей поверхности активный уголь – это первый материал на Земле. Если раскатать 1 тонну железа в лист, то площадь его поверхности будет около 100 м², а в 1 тонне активного угля поверхность

раздела фаз составляет около 1000 км². В столовой ложке активного угля поверхность раздела фаз равна площади футбольного поля.

Активный уголь (АУ) широко применяется во многих сферах экономики, экологии и обороны страны. В экономике это нефте- газодобывающая и нефтегазоперерабатывающая промышленность, горнодобывающая промышленность (флотация руд цветных металлов), металлургическая промышленность (в т.ч. гидрометаллургия золота), химическая, химико-фармацевтические отрасли (при производстве миллионов лекарственных препаратов используется активный уголь), пищевая промышленность (в т.ч. производство водки) и многие другие отрасли промышленности Российской Федерации (РФ) [30-34].

В обороне страны роль активных углей также незаменима: от противогазовой техники до систем жизнеобеспечения космических кораблей, орбитальных и (в будущем) межпланетных станций.

В таблице 1 приведены основные экологические технологии использования АУ в защите всех частей биосферы: атмосферы, гидросферы, литосферы и самого человека как главного объекта биосферы [15].

Составляющая биосферы	Направления использования активных углей		
Атмосфера	Рекуперация растворителей, санитарная очистка отходящих		
	газов, в т.ч. сероочистка, система газоочистки АЭС,		
	улавливание паров бензина, выделяемых автотранспортом,		
	уничтожение химического оружия, уничтожение твёрдых		
	бытовых отходов, очистка воздуха, поступающего в жилые и		
	рабочие помещения (кондиционирование воздуха)		
Гидросфера	Очистка питьевой воды, обезвреживание сточных вод,		
	переработка жидких радиоактивных отходов, добыча золота и		
	цветных металлов		
Литосфера	Защита почв от ксенобиотиков, в т.ч. пестицидов, ремедиация		
	почв, зоны санитарной охраны водоисточников		
Здоровье	Средства индивидуальной и коллективной защиты		
человека	фильтрующего типа, производство хим-фарм препаратов,		
	витаминов, антибиотиков, энтеро- и гемосорбция, получение		
	экологически чистой пищи		

Таблица 1 - Экологические технологии использования активных углей

Наиболее жизненно важные направления применения активных углей, обеспечивающих экологическую безопасность Российской Федерации приведены ниже.

Детоксикация почв и комбикормов в агропромышленном комплексе. Особо значимая угроза биосфере заключается в снижении плодородия почв и даже полного истощения сельхозугодий в результате техногенной деятельности. Но почв сельхозугодий на планете всего 6% от общей территории суши, причём почти 30% самых плодородных почв - чернозёмов - принадлежит России. Учитывая, что в конце XXI века на планете будет жить более 10 млрд. человек, защите и реабилитации почв должно быть уделено первостепенное внимание.

При решении экологических задач агропромышленного комплекса (АПК) АУ имеют такие преимущества, как избирательность сорбции органических токсикантов, универсальность сорбционных свойств, высокая поглотительная способность, гидрофобность, удобная препаративная форма (зёрна, порошок) и низкая стоимость.

Суть углеадсорбционной детоксикации почв, загрязнённых пестицидами, состоит во внесении в загрязнённую почву АУ в виде зёрен или порошка с объёмом микропор 0,20- 0,30 см³/г и последующей заделки его на глубину 10-15 см; затем в обработанную углём почву высевают заданную сельхозкультуру.

Представленные в таблице 2 результаты экспериментов, выполненных в лаборатории искусственного климата (ЛИК) с разными типами И концентрациями (соответствующими реальным остаточным количествам) гербицидов почвах. свидетельствуют, что АУ марки «Агросорб» в действительно является универсальным средством для восстановления плодородия загрязнённых почв вне зависимости от типа и остаточного содержания гербицида, повышая урожайность на 20-100%.

Таблица 2 - Данные по использованию активного угля марки «Агросорб» для повышения урожайности овощных культур (при норме применения АУ 100 кг/га)

Остатки гербицидов	Культура	Показатели превышения
в почве		урожая тест-культур, % к
		загрязнённому контролю
	Огурец	16-20
Хлорсульфорон, 0,2	Свёкла	58-63
1717a	Редис	23-28
	Огурец	23-27
Тербацил, 1,4 кг/га	Свёкла	64-69
	Редис	30-39
Пиклорам, 2 г/га /	Огурец	22-24
Симазин, 50 г/га	Томат	22-26
Vacanava duran 0.4	Томат	98-100
люрсульфурон, 0,4	Свёкла	98-99
1/1 a	Редис	98-100

Другим важным результатом углесорбционной детоксикации почв является получение экологически чистой продукции растениеводства. В таблице 3 представлены результаты сопоставительных экспериментальных исследований на сельскохозяйственных культурах при их возделывании по обычной технологии и с использованием углеродного адсорбента. Как видно, внесение активного угля марки «Агросорб» на загрязнённые участки в количестве до 100 кг/га (в случае зерновой культуры ячменя до 200 кг/га) позволяет резко снизить, а в ряде случаев и полностью исключить накопление гербицидов в продуктах растениеводства. Следовательно, применение АУ в агротехнологиях непосредственно влияет на питание и качество жизни человека.

Доза гербицида, кг/га	Доза активного угля, кг/га	Тест-культура	Содержание гербицида в урожае, мкг/кг	
Трефлан – 1	-	Томаты	28	
Трефлан – 1	100	Томаты	0,6	
Трефлан – 1	-	Морковь	95	
Трефлан – 1	100	Морковь	не обнаружено	
2,4-Д -5	-	Ячмень	220	
2,4-Д -5	200	Ячмень	не обнаружено	
2,4-Д – 10	-	Ячмень	670	
2,4-Д – 10	200	Ячмень	не обнаружено	
2,4 – дихлорфеноксиуксусная кислота Погрешность измерения 5%				

Таблица 3 - Данные содержания гербицидов в сельскохозяйственных культурах

Новейшим направлением является сорбционно-биологическая ремедиация почв, разрабатываемая нами совместно с ИФХБП РАН (г. Пущино). Предлагаемый метод очистки почв основан на использовании небольших доз адсорбента, который вносится в почву совместно со специально выращенными микробными штаммами – деструкторами пестицидов [38].



Рис. 1. Динамика изменения концентрации пропанида (1 и 2) и ДХА (3 и 4) в почве на месте аварии:

сплошная линия – наблюдаемая, штриховая – без обработки почвы; стрелкой показано начало работ по ликвидации последствий аварии путём внесения активированного угля (50 кг/га) и МДХА (микроорганизмы для разложения дихлоранилина) (10⁵ клеток/г).

На рисунке 1 показаны результаты опытов по деструкции пестицида пропанида в почве. Как видно из рисунка, уже через 6 месяцев имеет место полная нейтрализация пропанида, что благоприятствует возвращению загрязненной почвы в севооборот.

Таким образом, использование активных углей для детоксикации почв путем фиксации находящихся в них остаточных количеств пестицидов и продуктов их полураспада имеют два важных аспекта: повышение урожайности на загрязнённых сельскохозяйственных угодьях в среднем на 20-80% в зависимости от вида возделываемых культур и обеспечение возможности получения урожая диетической кондиции.

В Российской Федерации почв, загрязнённых пестицидами свыше установленных норм, почти 50 млн. га [35-41], поэтому выполнение Федерального закона от 03.08.2018 № 280-ФЗ «Об органической продукции и о внесении изменений в отдельные законодательные акты Российской Федерации» без применения на таких почвах углеадсорбционной детоксикации невозможно.

По данным ВНИИ фитопатологии, ожидаемый эколого-экономический эффект от детоксикации почв достигает 500 долларов США с га и только в Московской области может составить до 30 млн. долларов США за год [9].

В целом. возможности углеадсорбционных технологий в значительно агропромышленном комплексе шире описанных выше Использование активных углей весьма эффективно, в частности, при решении задач детоксикации кормов в птицеводстве, животноводстве, рыбоводстве и смежных отраслях. Об актуальности таких задач свидетельствуют постоянные скандалы, обусловленные применением загрязнённых кормов, приводящим к производству опасной для жизни пищи [2, 43].

В подавляющем большинстве случаев микотоксины (T-2, ДОН и др.) и другие ксенобиотики с завидным постоянством обнаруживаются в кормовом сырье для сельскохозяйственных животных и птицы, даже в малых количествах наносят фермам вполне ощутимый ущерб. В решении задач предотвращения такого ущерба активные угли весьма эффективны.

Так, в частности, эффективность активного угля «Птицесорб» как надёжного средства была подтверждена исследованиями, проведёнными во ВНИТИ птицеводства на цыплятах-бройлерах кросса «Конкурент-2» с включением этого угля в полнорационный комбикорм (в количестве 0,5 % от его массы), загрязнённый Т-2 токсином (фузариозное поражение зерна). Результаты исследований свидетельствуют (табл. 4) о возможности существенного повышения таким приёмом сохранности птицы и снижения

затрат комбикорма на килограмм прироста её веса. Впоследствии активный уголь «Птицесорб» нашёл широкое применение на ряде птицеводческих предприятий бройлерного направления.

Таблица 4 - Эффективность использования активного угля «Птицесорб» в составе загрязненного микотоксином комбикорма для цыплят-бройлеров

Подопытные группы	Сохранность	Затраты комбикорма на 1 кг	
птицы	поголовья птицы, %	прироста живой массы, кг	
ОР с Т-2 токсином*	70	2,73	
(8 мг/кг)	12		
ОР с T-2 токсином			
(8 мг/кг) + 0,5 %	92	2 57	
активного угля)2	2,57	
«Птицесорб»			

* ОР – основной рацион

Следует отметить, что комбикорма для современных кроссов высокопродуктивной птицы практически всегда обогащают комплексом дорогостоящих биологически активных препаратов. Однако многие из них со средней и значительной молекулярной массой также подвержены сорбции основной массой используемых энтеросорбентов. Учитывая это обстоятельство, исследована возможность применения в комбикормах для цыплят-бройлеров показавшего высокие результаты направленной сорбции активного угля марки BCK-400 производства АО «ЭНПО «Неорганика» для профилактики хронических микотоксикозов у птицы.

Направленная сорбция сопряжена с подбором такого активного угля, который способен эффективно сорбировать из пищеварительного тракта птицы микотоксины, но имеет минимальную сорбционную способность по аминокислотам и каратиноидам и биологически активным (витамины, микроэлементы) компонентам, вводимым (в количестве 0,5-1 мас. %) в основной рацион для максимального роста птицы.

Названные исследования проведены экспериментальнов хозяйстве (HIX) Всероссийского производственном научноисследовательского и технологического института птицеводства (ВНИТИП, г. Сергиев Посад) с привлечением 4-х групп (2 контрольные и 2 опытные) по 30 голов цыплят-бройлеров высокопродуктивного кросса «Кобб-500». Кормили птицу сухими сбалансированными комбикормами. Условия её содержания соответствовали принятым зоогигиеническим параметрам. Продолжительность исследований составила 35 дней.

Ввод в контаминированный (зараженный) микотоксинами рацион 0,5 % активного угля ВСК-400 существенно увеличил сохранность и среднесуточный прирост живой массы цыплят-бройлеров по сравнению с таковыми сверстников, потреблявших аналогичные комбикорма без названной добавки. Кроме того, активный уголь ВСК-400, включённый в загрязненный рацион птицы массой 0,5 и 1 %, способствовал снижению на 30-40 % производственных затрат, обусловленных негативным действием микотоксинов комбикорма.

Хорошие результаты получены в совхозе-комбинате «Индустриальный» Тимашевского района Краснодарского края при использовании активного угля типа «Агросорб-1» для снятия токсикозов у свиней, получавших корма, загрязненные пестицидами. При вводе в течение пяти суток в рацион животных «Агросорба-1» отмечено полное выздоровление всего поголовья и отсутствие рецидивов. Наряду с этим традиционные методы симптоматического лечения в другой группе животных (введение сильнодействующих и дорогих препаратов, таких как тилозин, трихолон, вегдинасфер, норсульфазол) положительных результатов не дали: ни один антимикробный препарат не только не предотвратил пагубного влияния пестицидов на микрофлору кишечника (дисбактериоз), но ещё больше усилил антропогенную нагрузку на организм растущих животных.
Применение активного угля для профилактики кормовых отравлений животных и птицы не вызывает претензий со стороны государственной ветеринарной службы. Считают, однако, что для масштабного практического использования различных форм активного угля в условиях животноводческого производства нужна их широкая апробация и активное применение в качестве средств профилактики и неспецифического лечения острых и хронических отравлений у животных, птицы, рыбы. Есть основания полагать, что при широком квалифицированном применении активного угля предприятия, занятые кормопроизводством, не только повысят качество выпускаемых ими кормов, но и будут способствовать эффективному производству экологически чистой продукции, прежде всего птицеводства и животноводства.

Очистка питьевой и сточных вод. Несмотря на огромные запасы пресной воды на нашей планете, дефицит питьевой воды на Земле постоянно растёт. В настоящее время из 6 млрд. человек населения Земли 1,5 млрд. (т.е. одна четверть) испытывают недостаток питьевой воды (есть данные, что к 2025 г. это число достигнет 2,5 млрд. человек). Прогнозы футурологов говорят, что третья мировая война может начаться не из-за энергоресурсов (нефти и газа), а из-за пресной воды.

С целью удаления основной массы загрязняющих веществ из природных вод используют широкий набор технологических приёмов, включающих углевание (для дезодорации), флотацию, коагуляцию, окисление, отстаивание, фильтрование и финишную сорбцию на гранулированных активных углях[42-43].

Однако финишная сорбция на активных углях, обеспечивающая 100%ную безопасность питьевой воды, реализуется в России всего на нескольких водопроводных станциях.

В майском (2018 г.) Указе Президента России В.В. Путина № 204 от 07.05.2018 (п. 7) сказано «о необходимости повышения качества питьевой воды

водоснабжения посредством модернизации систем с использованием перспективных технологий водоподготовки, включая технологии. разработанные оборонно-промышленного комплекса», о организациями необходимости «повышения качества питьевой воды для населения, в т.ч. для оборудованных населённых пунктов, не современными системами централизованного водоснабжения».

В 1976 г. академик М.М. Дубинин [30] обосновал, что для обеспечения высокой адсорбционной ёмкости активного угля, работающего в замкнутом объёме (фильтры, адсорбера и т.д.) важна величина развития объёма микропор на единицу объёма (см³/см³), а не на единицу веса (см³/г). Из этого следует, что для обеспечения высокой адсорбционной способности, а, следовательно, и высокого ресурса работы (фильтра, адсорбера и т.д.) надо стремиться к получению АУ с высокой насыпной плотностью. Тогда, даже при низком развитии удельного объёма микропор в см³/г, мы будем иметь высокое развитие объёма микропор в см³/см³. Перевод величины удельного объёма микропор с см³/г в объём микропор в см³/см³ производится путём умножения первой величины (см³/г) на величину насыпной плотности АУ в г/см³.

Для реализации этой концепции, выдвинутой академиком М.М. Дубининым, взяли в качестве исходного сырья антрацит Горловского месторождения Кузбасса. После дробления кусков антрацита высевали требуемую фракцию 1-3 мм, которую подвергали активации при температуре 870 °C.

В таблице 5 приведены технические характеристики активных углей марки ДАС на основе антрацита и промышленных углей АГ-3 (Россия, ОАО «Сорбент», на основе каменного угля марки СС) и GCN 830 (Нидерланды, фирма «Norit», на основе скорлупы кокосового ореха) [44].

Показатели	АГ-3	ДАС	На основе кокоса GSN 830
Насыпная плотность, г/дм ³	400-500	780	550
Прочность при истирании, %	70-75	80,2	92,0
Содержание золы, %	12-15	2,2	2,4
Объём микропор, V $_{\Sigma}$			
$- c M^3/\Gamma$	0,20-0,22	0,22	0,34
$- cm^{3}/cm^{3}$	0,09	0,17	0,19
Адсорбционная активность по йоду			
- MΓ/Γ	650-670	600	800
- мг/см ³	297	468	400
Погрешность измерения 5%			

Таблица 5 - Технические характеристики активных углей

Очевидно, что адсорбционные свойства ДАС на единицу объёма в среднем в 1,5 раза выше, чем у АГ-3, что обусловлено его высоким объёмом микропор на единицу объёма (см³/см³). При этом по своему качеству (за исключением прочности) ДАС находится даже на уровне лучшего мирового аналога GCN 830.

Исследования по эффективности извлечения плохо сорбируемого фенола, как наиболее распространённого антропогенного загрязнителя как в сточных, так и природных водах, были выполнены в ОАО «НИИ ВОДГЕО» (г. Москва). Испытания проводились в одинаковых динамических условиях для двух типов сорбентов: ДАС и промышленного активного угля КАД-И (ОАО «Сорбент», г. Пермь). Результаты этих испытаний приведены в таблице 6.

Показатель	Марка активного угля		Кратность
	ДАС	КАД-И	превышения, раз
1. Сорбционная ёмкость до			
проскока (мл/г)			
- при высоте слоя 120 мм	9,40	2,15	
- при высоте слоя 520 мм	33,98	8,84	3,8
2. Сорбционная ёмкость до			
насыщения (мл/г)			
- при высоте слоя 120 мм	72,20	29,85	2,5
- при высоте слоя 520 мм	94,00	38,16	

Таблица 6 - Эффективность очистки питьевой воды от фенола активными углями

Условия испытания: концентрация сорбата 50 мг/дм³, скорость фильтрования 4 м/ч.

При фильтровании питьевой воды через колонки с активным углём преимущество ДАС по высокому объёму микропор на единицу объёма (V_{MH} , см³/см³) проявилось в полной мере. Таким образом, можно констатировать, что сорбционная ёмкость по фенолу сорбента ДАС превышает сорбционную ёмкость промышленно изготовляемого сорбента КАД-И на основе каменноугольного полукокса в 2,5–3,5 раза. Сорбент ДАС может эффективно использоваться для очистки фенолсодержащих сточных вод в качестве материала для загрузки в сорбционные фильтры.

Другим важным обстоятельством качества активного угля ДАС явилась также его высокая эффективность при очистке сточных вод от тяжёлых металлов. Оценка эффективности очистки сточных вод от тяжелых металлов была показана на очистке воды золотоизвлекательной фабрики компании «Полиметалл» в Магаданской области путем фильтрации ее через слой сорбента ДАС высотой 150 мм при скорости фильтрации через слой угля класса (-3+0,2) мм 0,5 м/час. Результаты исследования приведены в таблице 7.

Извлекаемый	Ед.	ПДК	Исходная	Очищенная
металл	измерения		вода	вода
Железо общее	мг/дм ³	0,10	5,6	4,8
Марганец общий	мг/дм ³	0,01	2,3	< 0,1
Цинк общий	мг/дм ³	0,01	51	< 0,04
Свинец общий	мг/дм ³	0,01	< 0,2	< 0,2
Медь общая	мг/дм ³	0,00	48	< 0,1
Кадмий общий	мг/дм ³	0,01	0,12	< 0,05
Магний общий	мг/дм ³	40,0	51	40
Никель общий	мг/дм ³	0,01	0,32	< 0,2

Таблица 7 – Эффективность очистки отходящих вод от металлов

Как видно из представленных в таблице данных, сорбент ДАС имеет весьма высокую эффективность при извлечении из воды тяжелых металлов. Причем по всем металлам, кроме железа она была ниже ПДК, а по таким металлам как марганец, цинк, медь, кадмий, никель концентрация в очищенной сточной воде снижалась в десятки и даже сотни раз.

Таким образом, высокая адсорбционная способность активного угля ДАС по отношению как к органическим, так и к неорганическим загрязнителям при промышленной водоподготовке и очистке промышленных сточных вод позволяет прогнозировать его высокую эффективность в системах водоснабжения и водоотведения. Потребность в гранулированных АУ для этих целей, по данным Мосводоканал НИИ проекта, оценивается в 6-7 тыс. т в год.

Защита атмосферы. Не менее важный аспект Майского (2018 г. п.7) Указа Президента РФ В.В. Путина о постановке задачи «кардинального снижения уровня загрязнения атмосферного воздуха в крупных промышленных центрах, в том числе уменьшение не менее чем на 20 % совокупного объёма выбросов загрязняющих веществ в атмосферный воздух в наиболее загрязнённых городах».

Использование активного угля для рекуперации растворителей и санитарной очистки воздуха достаточно хорошо известно. Здесь, условно говоря, нужно решить обратную задачу действия созданного академиком Н.Д. Зелинским противогаза – одеть «противогаз» с активным углем на выхлопную трубу с отходящим загрязненным воздухом. Промышленные адсорберы для этих задач имеют высокую пропускную способность, достигающую 180 тыс. м³ в час.

Сегодня в Российской Федерации проблема загрязнения атмосферы в районах полигонов твёрдых бытовых отходов (ТБО) встала настолько остро, что превратилась в проблему национальной безопасности и, хотя это остро ощущается сегодня только в Московском регионе, завтра, со всей очевидностью, может обостриться и на федеральном уровне. Поэтому встала актуальная задача дать быстрые, эффективные и экономически не дорогие быстрой новые технологии И материалы для ИХ реализации в мусороперерабатывающей промышленности России.

Особенно актуальна в этом плане очистка отходящего воздуха мусоросжигательных заводов (МСЗ) и здесь не обойтись без использования порошкового активного угля, где в систему газоочистки дозируется пылевидная шихта извести (90%) и активного угля (10%). При качественном активном угле система газоочистки работает столь эффективно, что эксплуатация МСЗ даже в черте больших городов в Европе не вызывает возмущения жителей.

По имеющейся информации один мусоросжигательный завод потребляет 200 т активного угля в год. Планируемые к введению в России 20 мусоросжигательных заводов потребуют выпуска 4 тыс. т специального порошкового активного угля в год.

Особый класс сорбционных материалов представляют собой активные угли с нанесенными хемосорбционными и каталитическими добавками и среди них особое место занимает купрамит.

Купрамиты – это сорбционные материалы, которые получают путем пропитки активного угля с развитой суммарной пористостью раствором сульфата меди с последующей термообработкой.

Купрамиты создавались в качестве сорбционных материалов для очистки воздуха, поступающего в закрытые помещения. Однако, в последнее время данные сорбционные материалы стали активно использоваться для очистки отходящего воздуха и защиты атмосферы. Уникальность купрамитов состоит в том, что они способны поглощать в совокупности из очищаемого воздуха комплекс загрязняющих веществ как органических (ацетон, фенол, бензол и т.д.), так и неорганических (аммиак, сероводород, сернистый ангидрид).

Механизм сорбции купрамитов состоит в том, что органические загрязнители сорбируются в микропорах активных углей, а неорганические плохо сорбируемые загрязнители нейтрализуются за счет хемосорбции и катализа на медно-карбонатных комплексах.

До последнего времени большая часть купрамитов изготавливалась на активных углях СКТ различных марок. В связи с закрытием производства активных углей СКТ стала актуальная задача разработки купрамитов на новых угольных основах.

В АО «ЭНПО «Неорганика» был разработан новый тип купрамита марки «Купрамит на ВСК-400» по ТУ 7837-409-04838763-2011 на основе уплотненного растительного сырья (скорлупы орехов, косточки плодов). Проведенные исследования показали, что сорбционная активность нового купрамита по тестовым неорганическим веществам аммиаку и сероводороду на 40 % выше купрамитов на активном угле СКТ, а по органическим тестовым веществам (этилацетату, бензолу) в 1,5-2 раза выше, чем на активном угле СКТ.

Активные угли также играют особую, даже определяющую роль в защите атмосферы и решении широкого круга вопросов экологической безопасности во многих стратегически важных отраслях экономики России. Так при добыче, транспортировке и переработке нефти и газа возможно возникновение случаев, когда жидкие или газообразные углеводороды попадают в биосферу, в связи с чем требуется применять меры по защите окружающей среды. Причём здесь имеют место особые трудности: жидкие углеводороды достаточно персистентны, а паро- и газообразные – чрезвычайно летучи.

Здоровье человека. Необходимо отметить роль активных углей в обеспечении безопасности здоровья человека как главного объекта биосферы. Различные аспекты здоровья человека на современном этапе развития общества не могут рассматриваться в отрыве от экологического состояния окружающей среды. Загрязнённая окружающая среда, ухудшение качества продуктов питания и питьевой воды безусловно наносят вред здоровью, поэтому необходима нейтрализация отрицательного воздействия этих факторов на человека. Конечно, стратегический путь в данном направлении — это решение проблем глубокой очистки или ликвидации промышленных выбросов в атмосферу, гидросферу и литосферу. Известно, однако, что он весьма дорог, так как затраты на очистку выбросов и переработку отходов во многих случаях сопоставимы с таковыми на создание основного производства. Другим действенным способом, обеспечивающим эффективную нейтрализацию негативного воздействия ряда факторов окружающей среды на человека, является разработка препаратов И методов детоксикации организма, обеспечивающих создание условий для свойственной здоровому индивидууму внутренней экологической чистоты — эндоэкологии.

Суть метода энтеросорбции заключается в ежедневном приёме активного угля массой 1,5-3 г натощак 2-3 раза в день с интервалами между приёмами активного угля и пищи 1,5-2 ч. При лечении заболеваний курс длительностью,

как правило, 1-2 месяца назначает и корректирует врач-специалист. По данным [10, 46], треть населения США ежедневно принимает активный уголь в качестве энтеросорбента.

Учитывая, что практически все производства химико-фармацевтических препаратов, витаминов, антибиотиков и других лекарственных средств используют активные угли для их рафинирования или выделения целевых компонентов, роль активных углей в обеспечении здоровья человека незаменима.

Для реализации описанных выше важнейших углеадсорбционных технологий, обеспечивающих экологическую безопасность России, следует обратить внимание на развитие производства активных углей в нашей стране.

Общий объём производства АУ в мире составляет сегодня 1 млн. 250 тыс. т в год и характеризуется устойчивым ростом 5 % годовых. Максимальная производительность по активным углям 4-х основных предприятий СССР достигала 40 тыс. т в год (1989 г.). В настоящее время в РФ производится только 3,0 тыс. т в год на единственном оставшемся заводе. Около 25-30 тыс. т в год закупается импортных АУ (США, Голландия, Франция, Китай и др.) [32].

К настоящему времени удельное производство АУ в США, Японии, Западной Европе находится на уровне 0,5 кг/чел. в год, в то время как в России этот показатель равен 0,02 кг/чел. в год. Исходя из вышесказанного, нашей стране нужно производить не менее 70 тыс. т активных углей в год для устойчивого развития экономики и создания высокого качества жизни населения. Этот же подход позволит реализовать поставленную Президентом России В.В. Путиным 30 октября 2015 г. задачу в области совершенствования индивидуальных и коллективных средств защиты органов дыхания.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, скорейшая организация новых производств АУ в Российской Федерации на базе отечественного, прежде всего, Кузбасского

каменноугольного сырья, безусловно, даст мощный толчок развитию производительных сил и обеспечению высокого качества защиты окружающей среды, что в полной мере укладывается в концепцию устойчивого развития и создания высокого качества жизни людей.

Литература

1. Мухин В.М., Королёв Н.В. Адсорбция возвращается (роль и место активных углей в обеспечении экологической безопасности) // Безопасная Россия. 2019. № 4. С. 46–49.

2. Родионов А.И., Клушин В.Н., Систер В.Г. Технологические процессы экологической безопасности. Калуга: Издание Н. Бочкарёва, 2000. 793 с.

3. Лотош В.Е. Фундаментальные основы природопользования. Книга вторая. Экология природопользования. Екатеринбург: УГУПС, 2007. 554 с.

4. Валова В.Д. Основы экологии. М.: Издательский дом «Дашков и К», 2001. 211 с.

5. Ломазова Л.А., Корниенко В.Н., Иванов В.Д. Комплексная система очистки газоаэрозольных выбросов АЭС / Л.А. Ломазова // Безопасность окружающей среды. 2007. № 3. С. 42–43.

6. Фешбах М., Френдли-младший А. Экоцид в СССР. М.: НПО «Биотехнология». 1999. 307 с.

7. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1976. 511 с.

8. Фенелонов В.Б. Пористый углерод. Новосибирск: Изд-во Института катализа СО РАН, 1995. 517 с.

9. Мухин В.М., А.В. Тарасов, В.Н. Клушин Активные угли России. М.: Металлургия, 2000. 352 с.

10. Мухин В.М., Клушин В.Н. Производство и применение углеродных адсорбентов. Берлин: LARLAMBERT Academia Publishing, 2018. 352 с.

11. Orazio F.D., Tarcsou J.C., Halperin N. J. F.D. Orazio Название статьи. Appl.Phys, 65,742, 2002

12. Stavropoulos G.G. Effect of activated carbons modificationon porosity, surface structure and phenol adsorption // Journal of Hazardous Materials. 2008. № 151. P. 414–421.

13. LupascuT. Activated carbon from vegetal raw materials // Monograph/In Romanian L.: IEP: Stiinta, Chisinau, 2004. 224 p.

14. Wenzhong Shen, Jingtang Zheng, Zhangfeng Oin, Jianguo Wang, Yihong Liu. Preparation of mesoporous activated carbon fiber by steam activation in the presence

of cerium oxide and its adsorption of Congo red and Vitamin B12 from solution // Journal of Materials Science. 2004. V. 39. № 13 July. P. 4693–4696.

15. Мухин В.М., Курилкин А.А., Воропаева Н.Л., Лексюкова К.В., Учанов П.В. Место активных углей в экологии и экономике, новые технологии их производства // Сорбционные и хроматографические процессы. 2016. Т. 16. Вып. 3. С. 346–353.

16. Gregg S.J., K.S. W. Sing Adsorption surface area and porosity. Academic Press,1982. 310 p.

17. Цивадзе А.Ю., Русанов А.И., Фомкин А.А. и др. Физическая химия адсорбционных явлений . М.: Изд-во «Граница», 2011. 301 с.

18. Мухин В.М., Воропаева Н.Л., Киреев С.Г. и др. Растительные, ежегодно возобновляемые отходы и активные угли на их основе / Тезисы докладов II Всероссийской конференции «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности». Москва-Клязьма. 17-21 октября 2016 г. С.73-74

19. Пат. 2534801 Российская Федерация, Способ получения активного угля/ Н.И. Богданович, В.М. Мухин, Л.Н. Кузнецова и др.; опубл. 10.12.14, БИ № 34

20. Дубинин М.М. Адсорбция и пористость. М.: ВАХС, 1972. 126 с.

21. Dubinin M.M. Fundamentals of the theory of adsorption in carbon adsorbents: characteristics of their adsorption properties and microporous structures // Carbon. 1989. № 27. C. 457–467.

22. Бутырин С.М. Высокопористые углеродные материалы . М.: Химия, 1976. 189 с.

23. Kienle H., Baden E. Aktivkohle und ihre industrielle anwendung / H. Kienle. – Stuttgart.: Ferdinand Enke Verlag, 1984. 215 p.

24. BudzynB. Tora Analisis of Carbot Black from Tyres Pyrolysis / B. Budzyn // Journal of the Polish Mineral Engineering Society. 2015. V. XVI. №2(36). P. 149–153.

25. Pandolfo A.G., Hollenkamp A.F. // Journal of Power Sources. 2006. № 157. P. 11–27.

26. Dobete G., Dizhbite T., Gil M.V., Volperts A., Centeno T.A. Production of nanoporous carbons from wood processing wastes and their use in supercapacitors and $CO_2/$ G. Dobete // CAPTURE Biomass and Bioenergy. 2012. P. 145–154.

27. Southeimer H., Crittendeu J.C., Summers Activated carbon for water treatment / H. Southeimer. DVGW-Forschvugsstelle, Universitat Karlsruhe, Karlsruhe, FRG, 1986. 722 p.

28. Capelle A. Activated carbon /A. Capelle. de VooysF., editors, Norit N.N., Amersfoort, 1983. 224 p.

29. ФенелоновВ.Б. Введение в физическую химию формирования супрамолекуляной структуры адсорбентов и катализаторов / В.Б. Фенелонов. Новосибирск: Наука, 2002. 413 с.

30. Дубинин М.М. Научные основы путей развития производства активных углей /

М.М. Дубинин. М.: ИФХ РАН, 1976. 45 с.

31. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники (2-ое издание) / Н.В. Кельцев. М.:

Химия, 1984. 590 с.

32. Мухин В.М. Экологические аспекты использования активных углей в нефтегазовой отрасли / В.М. Мухин // Нефть, газ, новации. – 2019. – № 4. С. 60-62.

33. Мухин В.М. Новые технологии производства активных углей на базе каменноугольного сырья Кузбасса для решения экологических проблем и изготовления средств индивидуальной и коллективной защиты // Перспективы развития углехимии в России: наука, технологии и производства: тезисы доклада Всероссийской научно-практической конференции. Кемерово, 2016. С. 35-42.

34. Мухин В.М., Королёв Н.В. Получение активных углей на основе углепековой композиции // Химия в интересах устойчивого развития. 2018. № 26. С. 577–582.

35. Мухин В.М., Спиридонов Ю.Я. Оздоровление почв, загрязнённых пестицидами, с помощью углеадсорбционных технологий // Аграрная наука (AgrarianScience) (Специальный выпуск к Международной научно-«Иммунитет практической конференции растений К инфекционным заболеваниям», посвящённой 100-летию монографии Н.И. Вавилова). 2019. Т. 2. C. 156-159.

36. Mukhin V.M., Lupascu T., Voropaeva N. Activated carbons from vegetalraw materials tosolve environmental problems // Chemistry journal of Moldova. General, Industrial and Ecological chemistry. 2014. V. 9. № 1. P. 33–36.

37. Vasilyeva G.K. Potential of activated carbon to decrease 2,4,6 – trinitrioluenetoxicityandacceleratesoildecoutamination // Euvirou. J. Toxicol. Chem. 2001. V. 20. № 5. P. 965–971.

38. Васильева Г.К., Бахтин Л.П, Мухин В.М., Стрижакова Е.Р. Ускоренное

микробное разложение 3,4-дихлоранилина в почве в присутствии активированного угля // Почвоведение. - 2004. - № 8. - С. 952-960

39. Мухин В.М. Активные угли как важный фактор развития экономики и решения экологических проблем //Химия в интересах устойчивого развития. 2016. № 24. С. 309–316.

40. Knoppl D., Glass S. / D. Knoppl // Iut. Arch Occup Euvirou Health. –1991. –V. 63.1.5. – P. 329.

41. Brown A.W.A. Ecology of pesticides //N.Y.: J. Wiley and Sous, 1987. 525 p.

42. Смирнов А.Д. Сорбционная очистка воды. Л.: Химия, 1982. 168 с.

43. Tang S.H., Muhammad A.A.Z. National technical regulation on drinking water quality / S.H. Tang // QCVN 01:2009/BYT.4. Potassium hydroxide activation of activated carbon: a commentary. 2015. Carbon let, 16 (4). C. 275–280.

44. Пат. 2518964 Российская Федерация. Способ получения активного угля на основе антрацита / Мухин В.М., Соловьев С.Н., Дубовик Б.А., Пупырев Е.И., Лимонов Н.В., Сотникова Н.И., Учанов П.В.; Заявка 2013102785; опубл. 23.01.2013. Бюл. № 16.

45. Мухин В.М. Перспективы применения активных углей и катализаторов на их основе в решении проблем защиты окружающей среды от свалочного газа и фильтрата // Безопасность труда в промышленности. 2018. № 5. С. 16–20.

46. Беляков Н.А. Энтеросорбция. Л.: Центр сорбционных технологий, 1991. 328 с.

ГЛАВА 6

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ АДСОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР Ткачев А. Г., Меметова А.Е., Меметов Н.Р., Блохин А. Н., Пасько Т. В., Бабкин А.В.

1. Введение

Нанопористые углеродные материалы привлекли большой интерес сообщества материаловедов благодаря своим физико-химическим свойствам, включающим хорошо упорядоченную пористую структуру, высокие значения площади удельной поверхности, отличную доступность к активным участкам. Они обладают высокой адсорбционной способностью, термической и химической стабильностью, быстрой кинетикой адсорбции и относительно легкой регенерацией [1, 2].

Нанопористые углеродные материалы находят применение в различных областях. Их используют как адсорбенты для извлечения опасных загрязнителей из водных сред, в качестве электродных материалов для суперконденсаторов и химических источников тока, а также в качестве материалов для хранения энергетически важных газов [3, 4, 5]. Широкое использование подобных структур является результатом сочетания высокой пористости (микро- или мезопоры, или микро- + мезопоры), наряду с присутствием гетероатомов (например, кислорода, азота и серы).

В настоящее время наблюдается очередной всплеск исследований в области нанопористых углеродных материалов, который связан с открытием новых форм углеродных наноструктур, в частности графена [6]. Однако, исследования уникальных свойств этой новой углеродной формы также способствовали появлению интереса и к традиционным пористым углеродным материалам. В последние годы было опубликовано значительное количество исследований, посвященных поиску новых подходов в области создания

углерод-углеродных материалов с использованием графена как одного из компонентов. Основной целью этих исследований является получение высокопористых структур с контролируемой пористостью, а также с заданным химическим составом поверхности, что позволяет достигать высоких эксплуатационных характеристик в различных сферах применения, как, например, адсорбенты жидкостей и газов, аккумуляторы и др.

Описание нанопористых материалов как углеродных структур с закрытой пористостью, является правильным, но оно несколько неполно, поскольку их химический состав, морфология и насыпная плотность также необходимы для оценки потенциала и производительности в соответствующей сфере их применения.

Что касается физических свойств нанопористых углеродных материалов, пористость, несомненно, является наиболее важным из них, в частности для применений их в качестве адсорбентов [7]. IUPAC определяет нанопоры как поры с верхним пределом ~100 нм и, в зависимости от их размера, нанопоры классифицируются следующим образом: 1) поры шириной более 50 нм называются макропорами; 2) поры шириной от 2 нм до 50 нм называются макропорами; 3) поры шириной не более 2 нм называются микропорами. Также различают узкие микропоры (также называемые ультрамикоропорами) приблизительной шириной <0,7 нм и широкие микропоры (также называемыми супермикропорами) с шириной от 0,7 до 2 нм [8].

Описание пористой структуры материала очень сложная задача. Достоверное представление о структуре пористых тел возможно только на основании их комплексного изучения различными аналитическими методами. Метод Брунауэра – Эммета – Теллера (БЭТ) [9, 10] остается рекомендованной, наиболее широко применяемой процедурой для оценки площади поверхности пористых и мелкодисперсных материалов, несмотря на слабость его теоретических основ. Расчетное значение площади БЭТ зависит от (1)

адсорбционной и рабочей температуры и (2) процедуры, используемой для определения диапазона давления при применении уравнения БЭТ. Метод БЭТ может применяться ко многим пористым материалам, но при наличии микропор Разделение требуется особая осторожность. процессов однослойноймногослойной адсорбции И заполнения микропор может оказаться невозможным. С микропористыми материалами бывает затруднительно определить линейный диапазон графика БЭТ. Следует еще раз подчеркнуть, что от этой процедуры не следует ожидать подтверждения достоверности емкости монослоя. Таким образом, БЭТ-площадь не должна рассматриваться как реалистичная доступная площадь поверхности. Она представляет собой видимую (измеренную) площадь поверхности.

В течение многих лет адсорбция азота при 77 К была общепринятым методом анализа размеров микро- и мезопор, но по ряду причин сейчас становится очевидным, что азот не является полностью удовлетворительным адсорбтивом для оценки распределения микропор по размерам.

Основные проблемы связаны с предварительно адсорбированными молекулами N₂, которые могут блокировать входы в узкие микропоры, и специфическими взаимодействиями с поверхностными функциональными группами, так что давление заполнения пор четко не коррелируется с размером и структурой пор. Отсюда следует, что для точного измерения изотермы адсорбции следует тщательно продумать выбор адсорбтива и рабочей температуры.

Одним из способов решения этой проблемы является использование CO₂ (кинетический размер 0,33 нм) в качестве адсорбтива при 273 К. При 273 К давление насыщенных паров CO₂ очень высоко (~ 3,5 МПа) и, следовательно, давления, необходимые для анализа размера микропор, находятся в умеренном диапазоне (от ~ 0,1 до -100) кПа. Из-за этих относительно высоких температур и давлений диффузия происходит намного быстрее, и можно получить доступ к

порам размером всего 0,4 нм. С другой стороны, легко измеримое максимальное относительное давление для измерений с CO₂ при 273 К составляет $p/p_0 \sim 3 \cdot 10^{-2}$ (соответствует атмосферному давлению), и, следовательно, можно исследовать только поры размерами < 1 нм.

Адсорбция CO_2 при 273 К стала общепринятым методом исследования углеродных материалов с очень узкими микропорами и подробно описана в различных учебниках и обзорах [9-11]. Однако CO_2 не может быть рекомендован для анализа размера пор микропористых твердых тел с полярными поверхностными группами (например, оксидов, цеолитов, MOF), поскольку квадрупольный момент CO_2 даже больше, чем у N_2 , что затрудняет корреляцию заполнения пор CO_2 .

Различные методы обработки изотерм, такие как теория функционала плотности (DFT) и молекулярное моделирование, которые описывают конфигурацию адсорбированной фазы на молекулярном уровне, считаются лучшими и надежными подходами к анализу размеров пор во всем диапазоне нанопор [10, 12].

Элементный состав и тип поверхностных групп нанопористого углерода влияют на его работоспособность, как в газообразных, так и в жидкофазных процессах, обусловленных специфическими взаимодействиями С адсорбционным веществом, а также растворителем в случае адсорбции из раствора. Такие свойства, как гидрофобность/гидрофильность или кислотнощелочное поведение, сильно зависят от химического состава поверхности этих материалов. Углеродные материалы в целом гидрофобны, но наличие кислорода на поверхности и увеличение его количества способствует, например, адсорбции молекул воды за счет образования водородных связей и, следовательно, ее смачиваемости. Эта способность пористых углеродных материалов должна учитываться в зависимости от выбранной сферы применения. Например, при пропитке углеродных носителей катализаторами в

водной фазе высокая смачиваемость повысит степень пропитки; но при адсорбции органических соединений из разбавленных водных растворов более высокая смачиваемость может приводить к образованию кластеров молекул воды, которые препятствуют диффузии целевых соединений к активным центрам адсорбции (то же самое справедливо для очистки газовых паров).

Что касается кислотно-основного характера, нанопористые углеродные структуры считаются амфотерными материалами из-за наличия на их поверхности как кислотных, так и основных центров. Таким образом, в зависимости от количества и типа всех поверхностных групп материалы могут иметь кислотные, основные или нейтральные поверхности.

Другие свойства нанопористых углеродных материалов, которые могут играть важную роль в конкретных приложениях, включают морфологию (порошкообразные, гранулированные и монолитные формы являются наиболее распространенными), электропроводность, твердость и плотность.

В течение последних 20 лет опубликовано множество работ, связанных с такими материалами как активированный уголь, углеродные нанотрубки, графен и его производные, аэрогели [13-15]. В последние годы значительный интерес вызывают металлоорганические каркасы (MOF) – новый класс пористых материалов с чрезвычайно высокими значениями удельной площади поверхности и удельными объемами пор, которые до сих пор были недостижимы в традиционных адсорбентах, таких как цеолиты и активированные угли [16].

В данной главе обобщен опыт по синтезу и определению свойств углеродных нанопористых материалов, в частности, графена и его производных, микро и/или мезопористых материалов, а также рассмотрена возможность применения их в качестве адсорбентов. Основное внимание уделено углеродным наноструктурам, разработанным коллективом учёных Тамбовского государственного технического университета и синтезируемым в рамках

опытно-промышленного производства в ООО «НаноТехЦентр» г. Тамбов. Структура и свойства некоторых типов выпускаемых материалов приведены ниже в таблицах и рисунках, однако следует отметить, что для эффективной работы в выбранных областях применения исходные материалы подвергали дополнительной функциональной обработке.

Таблица 1 – Характеристики выпускаемых углеродных нанотрубок

Vanautanuatiura	Тип нанотрубок		
Ларактеристика	Таунит	Таунит-М	Таунит-МД
Внешний диаметр, нм	20-50	10-30	8-30
Внутренний диаметр, нм	10-20	5-15	5-15
Длина, мкм	≥2	≥2	≥20
Общее количество примесей, %			
начальное			
после очистки	≤10	≤5	≤5
	≤1	≤1	≤1
Удельная поверхность, м ² /г	≥160	≥ 270	≥ 270
Насыпная плотность, г/см ³	0,3-0,6	0,025-0,06	0,025-0,06

Таунит

Таунит-М

Таунит-МД



Рисунок 1 – СЭМ-изображения микроструктуры углеродных нанотрубок

	Тип материала		
Характеристика	Многослойные	Малослойные	
	графеновые	графеновые	
	нанопластинки	нанопластинки	
Число графеновых слоев	15 - 25	3 - 5	
Толщина нанопластин, нм	6 - 8	2 - 3	
Размер нанопластин в плоскости, мкм	2 - 10	2 - 10	
Содержание нанопластин, %масс.	4 - 7	10 - 12	
Содержание кислорода, %масс.	9 - 13	9 - 13	
Содержание серы, %масс.	≤0,7	≤0,7	

Таблица 2 – Характеристики водных паст графеновых нанопластинок



Рисунок 2 – Изображения микроструктуры графеновых нанопластинок

2. Материалы на основе графена

В 1986 году Бём с коллегами [17] предложили термин «графен» для обозначения монослойного графита. Определение графена строго и понятно -

новый тип двумерных углеродных наноматериалов, который состоит из sp²гибридных атомов углерода, расположенных в сотовой решетке [18]. Наряду с термином графен в литературе встречается термин «графеновые нанопластинки» (ГНП). ГНП представляют особый интерес, поскольку они обладают превосходными механическими, термическими и барьерными свойствами [19].

Материалы на основе графена широко изучены в качестве адсорбентов широкого спектра загрязнителей как водных сред, например, ионов тяжелых металлов (Hg^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+} , Cr^{6+} и т. д.) [20-25], красителей (метиленовый синий, метиленовый оранжевый, метиловый фиолетовый, родамин В и оранжевый G) [26-28], неорганических (фтор, ClO₄) [29-31] и органических соединений (пестицидов, фенольных соединений, полициклических ароматических углеводородов) [32-36], так и воздуха (CH₄, CO₂, CO, NH₃, SO₂, H₂S, C₆H₆, C₂H₅OH и т.д.) [37-40].

Существует большое количество методов получения графена, таких как механическая эксфолиация графита [41], эпитаксиальный рост на Si- и C-гранях монокристаллического карбида кремния (SiC) [42, 43], химическое осаждение из газовой фазы (CVD) [44], эксфолиация в жидкой фазе [45], восстановление оксида и фторида графита [46-48].

Химическое восстановление расслоенного оксида графита среди всех способов получения графена считается общим методом крупномасштабного производства, несмотря на его недостатки (многочисленные дефекты, низкую чистоту и недостаточно высокие механические свойства) [49]. Однако, массовое производство и применение однослойного графена зачастую является дорогостоящей технологией. Кроме того, порошки и дисперсии графена, производимые различными компаниями, практически никогда не бывают монодисперсными. В связи с этим ГНП, состоящие из нескольких или даже

нескольких десятков слоев, могут быть использованы во многих областях [50], в частности в адсорбции [51].

Различные формы ГНП часто получают расслаиванием кристаллического (обычно природного) графита, интеркалированного или расширенного графита [51]. Независимо исходного графитового от материала И метода предварительной обработки, в большинстве опубликованных исследований используется ультразвуковая эксфолиация в водных растворах поверхностноактивных веществ (ПАВ), в органических растворителях, а иногда и в ионных жидкостях. В работах [52, 53] было показано, что ультразвуковая эксфолиация расширенного графитового соединения, полученного холодным расширением графита, интеркалированного пероксодисерной кислотой, позволяет создавать ГНП толщиной около 5-10 нм. Полученный графеновый материал содержал поверхностные оксидные группы. Эксфолиация химически интеркалированного расширенного соединения графита ультразвуком проходит намного более эффективно, чем термически расширенного графита. Если обработка ультразвуком проводится без добавления ПАВ, то получаются многослойные (15-25 графеновых слоев) ГНП. Если же ультразвуковая обработка проводится с добавлением ПАВ, то получаются малослойные (2-5 графеновых слоев) ГНП. Следует отметить, что применяемые обычные ПАВ прочно адсорбируются на поверхности графеновых нанопластинок и удаление их является сложной задачей. Присутствие ПАВ в графеновых материалах может затруднять практическое применение данных материалов, например, в качестве адсорбентов.

Альтернативным способом расслоения графита может являться механохимическое расслоение графитовых материалов [55], включающее синтез расширенного графитового соединения и механохимическую обработку в присутствии веществ, которые смачивают поверхность графеновых слоев и могут «встраиваться» между слоями во время механической обработки, тем

самым предотвращая схлопывание графеновых слоев в графитоподобную структуру.

Графен может быть функционализирован также для увеличения адсорбционной способности к различным загрязнителям. Функционализированная модификация графеновых материалов, главным образом, включает в себя окисление (-COH, -CO-, -OH, -COOR, и др.), азотирование (-NH₂, -NH, -C⁼NH, -C⁼NR, - CONH- и др.) и сульфирование (-SH, -S-, -C=S, -COSH, -CSNH₂, -CSSH и др.) [4]. Так, в работе [56] подробно описан синтез ГНП, модифицированных полианилином (ПАНИ). Изучено влияние природы наноуглеродного носителя, степени функционализации и условий модификации ГНП на удельную поверхность полученных материалов. Авторы, проанализировав перспективы применения полученных ΓΗΠ. модифицированных ПАНИ, заключили. что материалы могут быть использованы в качестве адсорбентов. В работе [57] проводилась модификация ГНП полианилином (ПАНИ). Установлено, что водородные группы образуются между сульфонатными группами, присутствующими на поверхности ГНП, и аминогруппами макромолекул ПАНИ, что приводит к стабилизации модифицирующего слоя.

В работах [52, 58] был синтезирован окисленный многослойный графен для использования его в качестве сорбента для утилизации отработанных материалов в ядерной медицине. Определена сорбционная способность окисленного графена к U (VI), Th (IV), Pu (IV), La (III), Ce (III) и Eu (III) в растворах азотной кислоты (3 моль/л HNO₃). Коэффициенты распределения элементов составляли K_d ~ 10³ -10⁴ мл/г.

Функциональные полимерные соединения все чаще используются в качестве модифицирующих добавок к углеродным матрицам для улучшения их адсорбционных свойств. Так, например, авторами [59] разработан метод синтеза инновационного нанокомпозита на основе оксида графена, модифицированного

1,4-бензохиноном (полигидрохинон). На основании полученных результатов исследования структурных, физико-химических и эксплуатационных свойств разработанного материала авторы предположили, что он может быть использован в качестве эффективного универсального сорбента для очистки водных сред от различных загрязнений. В работах [60, 61] описаны кинетика, адсорбция и механизм удаления ионов Cu (II), Zn (II) и Pb(II) из водных адсорбента растворов. В качестве был использован нанокомпозит графен/полигидрохинон. Максимальная адсорбционная способность нанокомпозита по каждому иону тяжелого металла составила: Pb²⁺- 1350 мг/г; Cu^{2+} - 800 мг/г, а Zn^{2+} - 300 мг/г. Авторы предположили, что сорбционное взаимодействие осуществляется, в основном, за счет процессов ионного обмена между гидроксильными группами полигидрохинона и извлекаемыми ионами металлов. Переходные металлы способны образовывать прочные соединения с нанокомпозитом графен/полигидрохинон за счет гетерогенных обменных химических реакций. В работе [62] был исследован нанокомпозит оксид графена/полигидрохинон для удаления ионов самария (Sm³⁺) из водных растворов. Максимальная сорбционная способность сорбента составила 357,14 мг/г. Максимальный процент десорбции Sm³⁺ составил около 8% в диапазоне начальных концентраций.

В исследовании [63] показаны методы поверхностной модификации ГНП, в частности ферритами, нанопористым углеродом и аминокумуленом. Для синтеза нанокомпозитов графен/ферриты наночастицы феррита, магнетита и кобальта наносили на поверхность ГНП из водных растворов солей железа и кобальта при соответствующих значениях рН и температурном режиме. Авторы отметили, что поверхность ГНП также можно модифицировать нанопористым углеродом. Для проведения такого синтеза ГНП были модифицированы фенолформальдегидной смолой, отверждены, карбонизированы и химически активированы расплавом КОН при 750–800°С. Таким образом были получены

ГНП, модифицированные поверхностным нанопористым углеродным слоем (ширина пор от 2 до 5 нм). Удельная поверхность этих нанокомпозитов составила 2500–3500 м²/г (БЭТ), а объем пор 2–3 см³/г (DFT). В заключении авторы отметили, что данная пористая структура может быть подходящей для адсорбции, например, для очистки сточных вод.

Для синтеза композитов графен/аминокумулен в качестве ПАВ может применяеться смесь олигомерных соединений, содержащих кумулированные двойные углерод-углеродные связи и аминогруппы, а также гидроксильные группы (аминокумулен), при массовом соотношении аминокумулен:графен от 0,25:1 до 4:1. Молекулы аминокумулена обладают сродством к структуре графена и легко полимеризуются с образованием графеноподобных структур. Таким образом, аминокумулен является реакционноспособным ПАВ, который может встраиваться в структуру углеродных материалов без ущерба для свойств получаемых материалов. Так, в работе [64] исследуется адсорбция катионного красителя малахитового зеленого с помощью нанокомпозита на основе графена, модифицированного аминокумуленом. Максимальная адсорбционная емкость композита графен/аминокумулен составила 1862,6 мг/г. Авторы отмечают, что материал содержит сульфидные группы, которые играют активную роль в адсорбции органических молекул.

В работе [65] синтезирован графен, модифицированный полигидрохиноном. Кроме того, авторы исследовали данный сорбент на возможность поглощения ионов Pb ИЗ Максимальная водных сред. адсорбционная емкость составила 156,5 мг/г при начальной концентрации раствора 300 мг/л.

В [66] исследованы адсорбционные свойства оксида графена и композитов графен/аминокумулен и графен/полигидрохинон по отношению к ионам Cu²⁺. Авторами были получены следующие результаты: для оксида графена время адсорбции составило 20 мин., а адсорбционная емкость – 60 мг/г; для композита

графен/аминокумулен время адсорбции – 30 мин., адсорбционная способность – 26 мг/г; для композита графен/полихинон время адсорбции – 30 мин, адсорбционная емкость – 40 мг/г при начальной концентрации раствора – 100 мг/л.

Авторами [67] проанализированы известные методы синтеза малодефектных ГНП различной структуры и разработан метод модификации поверхности синтезированных ГНП с использованием стеарата титана для обеспечения их гидрофобности и хорошей совместимости с неполярными средами.

В настоящее время во всем мире растет интерес к гибридным углеродным материалам на основе графена с развитой поверхностью и пористостью, в частности к аэрогелям [68, 69].

Так, в работе [70] рассмотрена методика синтеза аэрогеля на основе восстановленного оксида графена. Авторы отметили, что данный материал является эффективным сорбентом органических загрязнителей, содержащихся в водных средах. Максимальные значения адсорбционной способности по синтетическому красителю метиленовому синему составили 420 мг/г, время насыщения – 7 мин.

Большое количество исследований посвящено изучению вопросов использования графена в качестве подложки для осаждения неорганических наночастиц с целью создания композитов графен/наночастицы.

Работа [71] направлена на создание эффективного сорбента на основе графена, модифицированного наночастицами железа (оксид графена/Fe-H₂O) для жидкофазной сорбции органических загрязнителей из водных сред. Сорбционная способность полученного аэрогеля оценивалась по удалению (в динамических условиях) синтетического органического красителя метиленового синего. Результаты исследований показали, что максимальная сорбционная емкость составляет 2300 мг/г.

Авторами [72] рассмотрен синтез нанокомпозитного материала (аэрогеля) на основе графена, модифицированного наночастицами оксида железа, который является эффективным сорбентом органических загрязнителей, содержащихся в водных средах. Способ получения исследуемого композита включает обработку гидрогеля, полученного после восстановления оксида графена, сверхкритическим изопропанолом, что позволяет получать графеновый аэрогель, содержащий наночастицы оксидов железа (II, III). Анализ методом БЭТ показал, что удельная поверхность полученного аэрогеля превышала удельную поверхность ксерогеля, полученного сушкой гидрогеля в обычных условиях на воздухе, примерно в 7 раз. Кроме того, авторы исследовали сорбционную способность полученных аэрогелей ПО отношению к органическому красителю метиленовому синему из водных растворов. Максимальное значение сорбционной емкости аэрогеля составило 1326 мг/г.

Полученный в работе [73] углеродный материал был модифицирован магнитными наночастицами диоктилфталата и триэтилентетраамина. Также проведено исследование по его адсорбционной способности по отношению к ионам Zn (II) из водного раствора. Максимальная адсорбционная емкость составила 24,21 мг/г при температуре 333 К. По результатам исследований авторы делают вывод, что модификация графена магнитными наночастицами позволяет получить эффективный сорбент для очистки сточных вод.

Подводя итоги, следует отметить, что использование различных материалов на основе графеновых структур в качестве сорбентов позволяет добиться высоких значений сорбционной емкости как для ионов тяжелых и редкоземельных металлов, так и для органических загрязнителей различной природы. При этом очевидно, что функциональная обработка поверхности графена, позволяет прогнозируемо управлять его сорбционной способностью, повышая селективность к целевым компонентам.

3. Микро- и / или мезопористые углеродные материалы

Углеродные материалы, обладающие развитой системой микро- и/или мезопор, находят широкое применение в технологических процессах, таких как адсорбционная очистка, разделение, выделение и концентрирование различных природных газовых сред [74, 75]. Для наиболее эффективного применения требуются углеродные адсорбционные материалы с оптимально развитой поверхностью.

Специально синтезированные нанопористые углеродные материалы (микро и/или мезопористые) можно классифицировать: по происхождению (из органических веществ, из полезных ископаемых, из полимерных материалов), по способу активации (физическая (геотермическая), химическая, физикохимическая), по физическому состоянию (порошки, гранулы, монолиты) [76, 77].

Свойства получаемых нанопористых углеродных материалов определяются как природой веществ-предшественников, методом активации, так и технологическими режимами. Варьируя данные факторы, можно получить углеродные материалы с преобладанием микро- или мезопор.

Активированные углеродные материалы (АУМ) являются самыми распространенными представителями пористых углеродных материалов, поскольку ИХ получения применяются самые разнообразные ДЛЯ углеродсодержащие прекурсоры как природного (древесина [78], угли [79], ореховая скорлупа [80], косточки плодов [81] и т. п.), так и синтетического происхождения (фенолоальдегидные смолы [82], фурфуриловый спирт [83], поливинилиденхлорид [84], фурфурол [85] и т.д.), а методы синтеза АУМ являются наиболее простыми и могут ограничиваться простой термообработкой (например, карбонизация поливинилиденхлорида в инертной среде [86]) без последующей физической (CO₂, водяной пар) и/или химической (KOH, ZnCl₂, Н₃РО₄, минеральные кислоты и т.п.) активации [87].

В промышленности, как правило, используется технология активации углеродных структур водяным паром, воздухом, углекислым газом или их поскольку газофазная технология наиболее смесями, приемлема для промышленного производства. Материалы, полученные в соответствии с данной технологией, обладают недостаточно высокой удельной поверхностью и малым объемом как микро-, так и мезопор. Так, например, в работе [88] выявлено, что активация СО₂ приводит к более высокой площади поверхности по БЭТ и объему пор, чем активация паром. Однако, максимальная площадь поверхности по БЭТ, достигаемая при активации диоксидом углерода, составляла 789 м²/г, а при активации паром – 552 м²/г, что является достаточно низким значением удельной поверхности в сравнении с высокопористыми наноуглеродными материалами. Авторы отметили, что в случае паровой активации уменьшение микропористости сопровождалось увеличением мезопористости активированных образцов.

В последнее время вырос интерес к методам химической активации, имеющей ряд преимуществ по сравнению с физической активацией [89-91]. Авторы работы [92] исследовали наиболее распространенные активирующие агенты с точки зрения их активационных характеристик в отношении развития пористой структуры предшественника и установили, что КОН – один из лучших активирующих агентов для развития наибольшего количества микро- и/или мезопор.

В работе [93] были получены мезопористые материалы с применением декстрина и оксида графена в качестве исходных углеродсодержащих веществ. Их карбонизация и активация гидроксидом калия позволила создать мезопористый углеродный материал с удельной поверхностью по БЭТ 3500–4000 м²/г и удельным объемом пор 2-2,3 см³/г, при этом доля мезопор около 70% от общей пористости, при средней ширине пор около 3 нм в диапазоне 1-6 нм. Материал продемонстрировал высокий потенциал адсорбции – 827,5 и

2484,5 мг/г для метилового оранжевого и малахитового зеленого, соответственно.

В статье [94] описана технология синтеза мезопористых углеродных материалов, основанная на поликонденсации гексаметилтетрамина в безводной серной кислоте с добавлением углеродных нанотрубок и последующей активацией гидроксидом калия. Авторы отметили, что добавление углеродных нанотрубок в исходную систему приводит к резкому расширению пор, что связано с образованием каркаса из углеродных нанотрубок. Анализ удельной поверхности (по БЭТ) и объема пор синтезированных материалов показал высокие значения 4288–5346 м²/г и 2,3-3,4 см³/г, соответственно, при этом доля мезопор составила ~70%.

В работе [95] предложен композитный сорбент на основе кокосового активированного угля, модифицированного углеродными нанотрубками. Также исследована сорбция редкоземельных элементов (церия И скандия) активированными углями и модифицированными материалами на их основе из сернокислых растворов, моделирующих состав растворов выщелачивания полиметалльных руд. Адсорбционная емкость наномодифицированного материала составила: по ионам церия – 12,7 мг/г, по ионам скандия – 5,9 мг/г. Также в исследовании [96] было установлено, что присутствие углеродных нанотрубок в структуре активированного угля увеличивает адсорбционную емкость по органическому красителю (метиловый оранжевый) в 2,1 раза.

Авторы [97] синтезировали композит мезопористый углерод/ГНП с развитой поверхностью (3000-4000 м²/г). Было установлено, что данный материал можно использовать как адсорбент органических и неорганических веществ при очистке сточных вод.

Как правило, адсорбенты достаточно специфичны и используются для извлечения определенных типов веществ, а универсальных адсорбентов не так много. Полианилин (ПАНИ), по-видимому, является одним из тех веществ,

которые могут выполнять такую универсальность в процессах извлечения. Его преимущества: нетоксичность, термическая стабильность. основные окислительно-восстановительная активность, а также простые и недорогие получения. В литературе достаточно много информации об методы использовании ПАНИ в процессах адсорбции [98-100]. Однако, как показано в [101] удельная поверхность и адсорбционная способность индивидуального ПАНИ не слишком велика, поэтому его целесообразно наносить на различные дисперсные носители. В связи с этим следует отметить работу [102] по модифицированию поверхности мезопористого углерода. В качестве углеродного материала для осаждения полианилинового покрытия в работе был обладающий использован мезопористый углерод, следующими характеристиками: удельная поверхность – 2644,6 м²/г (по БЭТ); объем пор – 1,825 см³ /г; диаметр пор – 3,627 нм. Полианилиновое покрытие на углероде получали методом окислительной полимеризации анилина в кислой среде при начальных рН, равных 1 и 3.

Несмотря на важность мезопористых углеродных материалов небольшой объем микропор ограничивает их применение в задачах, где требуется максимально возможный объем микропор на единицу объема адсорбента.

Авторы работы [92] в своем исследовании показали, что активация КОН является методикой, реализация которой позволяет генерировать наибольший объем пор (активация гидроксидом калия позволяет значительно увеличить удельную поверхность и объем пор). Они получили материал, обладающий высокими показателями пористости, а именно: $0,72 \text{ см}^3/\Gamma$ (менее 2 нм), из них $0,42 \text{ см}^3/\Gamma$ (менее 1 нм), $0,25 \text{ см}^3/\Gamma$ (менее 0,7 нм); в результате активации удельная поверхность увеличилась почти в 4 раза (с 566 до 2034 м²/г). Эта дополнительная поверхность образовалась из микропор, созданных активатором в структуре углеродного материала. Однако в значительной части работ удавалось достигать более высоких значений объема микро- мезопор.

Например, в работах [103, 104] был получен микропористый углерод путем активации карбонизированного полимера гидроксидом калия. Также было обнаружено, что в зависимости от массового отношения КОН к карбонизирующему полимеру, удельная поверхность микропористого материала варьируется с 2010 до 3307 м²/г, а объем микропор – от 0,941 до 1,124 см³/г. Также был разработан и изучен новый углеродный материал [3], обладающий рядом уникальных свойств: высокая удельная поверхность по БЭТ $(3270 \text{ м}^2/\Gamma)$, большой объем микропор (~ 1,7 см³/г). Объем пор по DFT составил 1,946 см³/г. Микропористый углеродный материал получали карбонизацией смеси декстрина и оксида графена с последующей активацией карбонизата гидроксидом калия.

В работе [105] показан синтез микропористого углеродного материала, полученного методом химической активации смеси кукурузного декстрина, фенолформальдегидной этиленгликоля смолы, импрегнированной И гидроксидом калия. Активацию проводили при 750°С. После активации реакционную смесь промывали для удаления щелочи, обрабатывали соляной кислотой для растворения примесей соединений металлов, а затем промывали водой до нейтрального pH. Полученный адсорбент высушивали при 110°С до постоянства массы. Материал обладал высокой удельной поверхностью по БЭТ 2520 м²/г, удельным объемом микропор 1.44 см³/г. Также в работе [105] исследована адсорбция метана на микропористом углеродном адсорбенте с широким распределением пор по размерам при давлениях до 40 МПа и температурах 303 К, 313 К, 323 К, 333 К. Максимальная величина адсорбции метана достигает 43,36 масс% при 303 К и 40 МПа. В работе [106] получен микропористый углеродный материал, обладающий большим объемом бимодальной пористой структурой, перспективной микропор И для аккумулирования энергетических газов. На этом материале изучена адсорбция водорода при температурах 303, 313, 323 и 333 К и давлениях до 15 МПа.

Величина адсорбции составила 12 ммоль/г (2,4 мас. %) при 15 МПа и 303 К. В работе [107] показана адсорбция этана на микропористом углеродном материале при давлениях до 4 МПа при T = 303, 313, 323 и 333 К. Максимальное значение адсорбции этана, достигнутое в экспериментах, составило 25 ммоль/г или 75 мас.%.

Как видно, применение традиционных подходов к получению высокопористых углеродных наноструктур (карбонизация и последующая активация) вкупе с добавлением графена и родственных ему структур позволяет получать материалы с «настраиваемой» для конкретного приложения пористостью. При этом углеродные наноструктуры зачастую выполняют роль своеобразного каркаса, способствуя получению материалов с бимодальным распределением пор.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной главе рассмотрены вопросы, связанные с применением материалов на основе графена и родственных ему структур в качестве адсорбентов для различных приложений. Акцент был сделан на исследованиях углеродных материалов, которые разработаны коллективом ученых Тамбовского государственного технического университета и/или выпускаются в опытно-промышленном масштабе на базе ООО «НаноТехЦентр» (г. Тамбов).

Было показано, что графеновые материалы, при соответствующей функционализации их поверхности, позволяют успешно использовать их в качестве высокоэффективных адсорбентов для извлечения как неорганических (тяжелые и редкоземельные металлы), так и органических загрязнителей из жидких сред. Варьируя различные способы функционализации поверхности, можно добиться существенного повышения сорбционной емкости по целевому компоненту.

Также рассмотрены вопросы получения с помощью графеновых наноструктур высокопористых углеродных материалов методом карбонизации

различных органических соединений с последующей их активацией. При этом использование графеновых структур позволяет достигать рекордных значений удельной поверхности по БЭТ, а также добиваться значительного увеличения объема целевых пор как микро-, так и мезо. При этом, варьируя природу веществ прекурсоров (предшественников), тип активирующих агентов, технологические режимы, удается синтезировать материалы с различным соотношением микро- и мезопор. Также рассмотрены вопросы применения таких материалов в качестве перспективных для целей аккумулирования энергетически важных газов.

Литература

[1] Prahas D., Kartika Y., Indraswati N., Ismadji S. Activated carbon from jackfruit peel waste by H_3PO_4 chemical activation: pore structure and surface chemistry characterization. *Chem Eng J*, 2008, Vol. 140(1-3), pp. 32-42. https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.08.032

[2] Gao Y., Yue Q., Xu S., Gao B., Li Q., Yu H. Preparation and evaluation of adsorptive properties of micro-mesoporous activated carbon via sodium aluminate activation. *Chem Eng J*, 2015, Vol. 274, pp. 76-83. https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.03.055

[3] Volfkovich Y.M., Sosenkin V.E., Rychagov A.Y., Melezhik A.V., Tkachev A.G., Kabachkov E.N., Korepanov V.I., Khodos I.I., Michtchenko A., Shulga Y.M. Carbon material with high specific surface area and high pseudocapacitance: Possible application in supercapacitors. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2021, Vol. 319, pp. 111063. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2021.111063.

[4] Kong Q., Shi X., Ma W., Zhang F., Yu T., Zhao F., Zhao D., Wei C. Strategies to improve the adsorption properties of graphene-based adsorbent towards heavy metal ions and their compound pollutants: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, Vol. 415, pp. 125690. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125690

[5] Zhu Z.W., Zheng Q.R. Methane adsorption on the graphene sheets, activated carbon and carbon black. *Applied Thermal Engineering*, 2016, Vol. 108, pp. 605-613. https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2016.07.146

[6] Kong Q., Shi X., Ma W., Zhang F., Yu T., Zhao F., Zhao D., Wei C. Strategies to improve the adsorption properties of graphene-based adsorbent towards

heavy metal ions and their compound pollutants: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, Vol. 415, pp. 125690. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125690

[7] Burakova A.E., Galunin E.V., Burakova I.V., Kucherova A.E., Agarwal S., Tkachev A.G., Gupta V.K. Adsorption of heavy metals on conventional and nanostructured materials for wastewater treatment purposes, a review. *Ecotoxicol. Environ.* Saf., 2018, Vol. 148, pp. 702-712. https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.11.034

[8] Sing K. S. W., Everett D. H., Haul R. A. W., Moscou L., Pieroti R. A., Rouquerol J., Siemieniewska T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. *Pure Appl. Chem.*, 1985, Vol. 57(4), pp. 603-619. http://dx.doi.org/10.1351/pac198557040603

[9] Thommes M., Kaneko K., Neimark A.V., Olivier J.P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K.S.W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.*, 2015, Vol. 87(9-10), pp. 1051–1069. https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117

[10] Rouquerol J., Rouquerol F., Sing K. S. W., Llewellyn P., Maurin G. Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications, 2 nd Edition, *Academic Press*, New York, 2014. 467 p.

[11] Lowell S., Shields J., Thomas M. A., Thommes M. Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area. Porosity and Density, Volume 16 in the Particle Technology Series, *Springer*, 2004. 347 p. https://doi.org/10.1007/978-1-4020-2303-3

[12] Thommes M., Cychosz K.A. Physical adsorption characterization of nanoporous materials: progress and challenges. *Adsorption*, 2014, Vol. 20, pp. 233-250. https://doi.org/10.1007/s10450-014-9606-z

[13] Manikandan N., Suresh Kumar V.P., Siva Murugan S., Rathis G., Vishnu Saran K., Shabariganesh T.K. Carbon nanotubes and their properties – The review, *Materials Today: Proceedings*, 2021. Vol. 47(14), pp. 4682-4685. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.05.543

[14] Mbayachi V.B., Ndayiragije E., Sammani Th., Taj S., Mbuta E.R., Khan A.U. Graphene synthesis, characterization and its applications: A review, *Results in Chemistry*, 2021, Vol. 3, pp. 100163. https://doi.org/10.1016/j.rechem.2021.100163

[15] Nassar G., Daou E., Najjar R., Bassil M., Habchi R. A review on the current research on graphene-based aerogels and their applications, *Carbon Trends*, 2021, Vol. 4, pp. 100065. https://doi.org/10.1016/j.cartre.2021.100065

[16] Ma S., Sun D., Simmons J.M., Collier C.D., Yuan D., Zhou H.-C. Metalorganic framework from an anthracene derivative containing nanoscopic cages exhibiting high methane uptake, *J Am Chem Soc*, 2008, Vol. 130, pp. 1012-1016. https://doi.org/10.1021/ja0771639

[17] Boehm H.P., Setton R., Stumpp E. Nomenclature and terminology of graphite intercalation compounds, *Pure and Applied Chemistry*, 1994, Vol. 66(9), pp. 1893-1901. https://doi.org/10.1351/pac199466091893

[18] Kumar P., Huo P., Zhang R., Liu B. Antibacterial properties of graphenebased nanomaterials, *Nanomaterials*, 2019, Vol. 9(5), pp. 737. https://doi.org/10.3390/nano9050737

[19] Tofighy M.A., Mohammadi T. Barrier, Diffusion, and Transport Properties of Rubber Nanocomposites Containing Carbon Nanofillers / in book: *Carbon-Based Nanofiller and Their Rubber Nanocomposites*, Elsevier, 2019, Ch. 9, pp. 253-285. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-817342-8.00009-3

[20] Zhao G., Li J., Ren X., Chen C., Wang X. Few-layered graphene oxide nanosheets as superior sorbents for heavy metal ion pollution management, *Environmental science & technology*, 2011, Vol. 45(24), pp. 10454-10462. https://doi.org/10.1021/es203439v

[21] Huang Z.H., Zheng X., Lu W., Wang M., Yang Q.H., Kang F. Adsorption of lead (II) ions from aqueous solution on low-temperature exfoliated graphene nanosheets, *Langmuir*, 2011, Vol. 27(12), pp. 7558-7562. https://doi.org/10.1021/la200606r

[22] Zhu J., Wei S., Gu H., Rapole S.B., Wang Q., Luo Z., Haldolaarachchige N., Young D.P., Guo Zh. One-pot synthesis of magnetic graphene nanocomposites decorated with core@ double-shell nanoparticles for fast chromium removal, *Environmental Science & Technology*, 2011, Vol. 46(2), pp. 977-985. https://doi.org/10.1021/es2014133

[23] Chandra V., Kim K.S. Highly selective adsorption of Hg2+ by a polypyrrole–reduced graphene oxide composite, *Chemical Communications*, 2011, Vol. 47(13), pp. 3942-3944. https://doi.org/10.1039/c1cc00005e

[24] Chandra V., Park J., Chun Y., Lee J.W., Hwang I.C., Kim K.S. Waterdispersible magnetite-reduced graphene oxide composites for arsenic removal, *ACS nano*, 2010, Vol. 4(7), pp. 3979-3986. https://doi.org/10.1021/nn1008897

[25] Pan L. Wang, Z., Yang, Q., Huang, R. Efficient removal of lead, copper and cadmium ions from water by a porous calcium alginate/graphene oxide composite aerogel, *Nanomaterials*, 2018, Vol. 8(11), pp. 957. https://doi.org/10.3390/nano8110957
[26] Chia C.H., Razali N.F., Sajab M S., Zakaria S., Huang N.M., Lim H.N. Methylene blue adsorption on graphene oxide, *Sains Malaysiana*, 2013, Vol. 42(6), pp. 819-826.

[27] Othman N.H., Alias, N.H., Shahruddin, M.Z., Bakar, N.F.A., Him N.R.N., Lau W.J. Adsorption kinetics of methylene blue dyes onto magnetic graphene oxide, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2018, Vol. 6(2), pp. 2803-2811. https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.04.024

[28] Nupearachchi C.N., Mahatantila K., Vithanage M. Application of graphene for decontamination of water; Implications for sorptive removal, *Groundwater for Sustainable Development*, 2017, Vol. 5, pp. 206-215. https://doi.org/10.1016/j.gsd.2017.06.006

[29] Lakshmi J., Vasudevan S. Graphene – a promising material for removal of perchlorate (ClO₄–) from water, *Environmental Science and Pollution Research*, 2013, Vol. 20(8), pp. 5114-5124. https://doi.org/10.1007/s11356-013-1499-y

[30] Li Y., Zhang P., Du Q., Peng X., Liu T., Wang Z., Xia Y., Zhang W., Wang K., Zhu H., Wu D. Adsorption of fluoride from aqueous solution by graphene, *Journal of colloid and interface science*, 2011, Vol. 363(1), pp. 348-354. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.07.032

[31] Tabish T.A. Memon F.A., Gomez D.E., Horsell D.W., Zhang S. A facile synthesis of porous graphene for efficient water and wastewater treatment, *Scientific reports*, 2018, Vol. 8(1), pp. 1817. https://doi.org/10.1038/s41598-018-19978-8

[32] Wang J., Chen Z., Chen B. Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons by graphene and graphene oxide nanosheets, *Environmental science & technology*, 2014, Vol. 48(9), pp. 4817-4825. https://doi.org/10.1021/es405227u

[33] Lazarević-Pašti T., Anicijevic V., Baljozovic V., Anicijevic D.V., Gutić S., Vasić V., Skorodumova N.V., Pasti I. The impact of the structure of graphene-based materials on the removal of organophosphorus pesticides from water, *Environmental Science. Nano*, 2018, Vol. 5(6), pp. 1482-1494. https://doi.org/10.1039/C8EN00171E

[34] Paramasivan T., Sivarajasekar N., Muthusaravanan S., Subashini R., Prakashmaran J., Sivamani S., Koya, P.A. Graphene Family Materials for the Removal of Pesticides from Water, In book: *A New Generation Material Graphene: Applications in Water Technology*, Springer, 2019, pp. 309-327. https://doi.org/10.1007/978-3-319-75484-0_13

[35] Li B., Ou P., Wei Y., Zhang X., Song J. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Adsorption onto Graphene: A DFT and AIMD Study, *Materials*, 2018, Vol. 11(5), pp. 726. https://doi.org/10.3390/ma11050726 [36] Pei Z., Li L., Sun L., Zhang S., Shan X.Q., Yang S., Wen B. Adsorption characteristics of 1, 2, 4-trichlorobenzene, 2, 4, 6-trichlorophenol, 2-naphthol and naphthalene on graphene and graphene oxide, *Carbon*, 2013, Vol. 51, pp. 156-163. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.08.024

[37] Hussain T., Panigrahi P., Ahuja R. Enriching physisorption of H₂S and NH₃ gases on a graphane sheet by doping with Li adatoms, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, Vol. 16(17), pp. 8100-8105. https://doi.org/10.1039/c4cp00128a

[38] Chen C., Xu K., Ji X., Miao L., Jiang, J. Enhanced adsorption of acidic gases (CO₂, NO₂ and SO₂) on light metal decorated graphene oxide, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, Vol. 16(22), pp. 11031-11036. https://doi.org/10.1039/c4cp00702f

[39] Gadipelli S., Guo Z.X. Graphene-based materials: Synthesis and gas sorption, storage and separation, *Progress in Materials Science*, 2015, Vol. 69, pp. 1-60. https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2014.10.004

[40] Liu G.Q., Wan, M.X., Huang, Z.H., Kang, F.Y. Preparation of graphene/metal-organic composites and their adsorption performance for benzene and ethanol, *New Carbon Materials*, 2015, Vol. 30(6), pp. 566-571. https://doi.org/10.1016/S1872-5805(15)60205-0

[41] Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S.V., Grigorieva I.V., Firsov A.A. Electric field effect in atomically thin carbon films, *Nature Materials*, 2004, Vol. 306, pp. 666-669.

[42] Riedl C., Starke U. Structural properties of the graphene-SiC (0001) interface as a key for the preparation of homogeneous large-terrace graphene surfaces, *Phys. Rev. B*, 2007, Vol. 76, pp. 245406. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.245406

[43] de Heer W.A., Berger C., Wu X., First P.N., Conrad E.H., Li X., Li T., Sprinkle M., Hass J., Sadowski M.L., Potemski M., Martinez G. Epitaxial graphene, *Solid State Communication*, 2007, Vol. 143(1-2), pp. 92-100. https://doi.org/10.1016/j.ssc.2007.04.023

[44] Wang X., You H., Liu F., Li M., Wan L., Li S., Li Q., Xu Y., Tian R., Yu Z., Xiang D., Cheng J. Large-scale synthesis of few-layered graphene using CVD, *Chem. Vap. Deposition*, 2009, Vol. 15, pp. 53-56. https://doi.org/10.1002/cvde.200806737

[45] Cui X., Zhang C., Hao R., Hou Y. Liquid-phase exfoliation, functionalization and applications of graphene, *Nanoscale*, – 2011, Vol. 3, pp. 2118-2126. https://doi.org/10.1039/c1nr10127g

[46] Eda G., Chhowalla M. Chemically derived graphene oxide: towards largearea thinfilm electronics and optoelectronics, *Adv. Mater.*, 2010, Vol. 22, pp. 2392-2415. https://doi.org/10.1002/adma.200903689

[47] Zboril R., Karlicky F., Bourlinos A.B., Steriotis T.A., Stubos A.K., Georgakilas V., Safarova K., Jancik D., Trapalis C., Otyepka M. Graphene Fluoride: A Stable Stoichiometric Graphene Derivative and its Chemical Conversion to Graphene, *Small*, 2010, Vol. 6, pp. 2885-2891. https://doi.org/10.1002/smll.201001401

[48] Park S., Ruoff R.S. Chemical methods for the production of graphenes, *Nature nanotechnology*, 2009, Vol. 5(4), pp. 217-224. https://doi.org/10.1038/nnano.2010.69

[49] Sui Zh.Y., Zhou D., Han, B.H. Fabrication of graphene-based porous materials and their applications in environmental fields. In book: *Graphene Science Handbook. Applications and Industrialization*, Springer, 2016, pp. 399-418.

[50] Melezhyk A., Memetov N., Tkachev A., Grachev V., Myasoedov B. Chemistry and technology for large-scale synthesis of graphene nanoplatelets, *Asian J. Pharm.*, 2016, Vol. 10, pp. 298-305. http://dx.doi.org/10.22377/ajp.v10i04.869

[51] Ali I., Basheer A.A., Mbianda X.Y., Burakov A., Galunin E., Burakova I., Mkrtchyan E., Tkachev A., Grachev V. Graphene based adsorbents for remediation of noxious pollutants from wastewater, *Environment International*, 2019, Vol. 127, pp. 160-180, https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.03.029

[52] Melezhyk A.V., Tkachev A.G. Synthesis of graphene nanoplatelets from peroxosulfate graphite intercalation compounds, *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*, 2014, Vol. 5(2), pp. 294-306.

[53] Melezhyk A.V., Kotov V.A, Tkachev A.G. Optical Properties and Aggregation of Graphene Nanoplatelets, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2016, Vol. 16(1), pp. 1067-1075. https://doi.org/10.1166/jnn.2016.10496

[55] Melezhik A.V., Pershin V.F., Memetov N.R., Tkachev A.G. Mechanochemical synthesis of graphene nanoplatelets from expanded graphite compound, *Nanotechnologies in Russia*, 2016, Vol. 11, pp. 421-429. https://doi.org/10.1134/S1995078016040121

[56] Gusev A., Dyatcheck T., Godymchuk A. Synthesis of Composites Based on Polyaniline-Modified Dispersed Nanocarbon Supports and Prospects of Their Application as Sorbents, *Nano Hybrids and Composites*, 2017, Vol. 13, pp. 135-141. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/nhc.13.135 [57] Anosova I., Dyachkova T., Rukhov A., Galunin E., Tkachev A. A study on modification of graphene nanoplatelets with polyaniline, *AIP Conference Proceedings*, 2016, Vol. 1772, pp. 030001. https://doi.org/10.1063/1.4964539

[58] Ali I., Zakharchenko E.A., Myasoedova G.V., Molochnikova N.P., Rodionova A.A., Baulin V.E., Burakov A.E., Burakova I.V., Babkin A.V., Neskoromnaya E.A., Melezhik A.V., Tkachev A.G., Habila M.A., El-Marghany A., Sheikh M., Ghfar A. Preparation and characterization of oxidized graphene for actinides and rare earth elements removal in nitric acid solutions from nuclear wastes, *Journal of Molecular Liquids*, 2021, Vol. 335, pp. 116260. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116260

[59] Babkin A.V., Burakov A.E., Burakova I.V., Neskoromnaya E.A., Kurnosov D.A., Tkachev A.G. A nanostructured composite polyhydroquinone/graphene oxide sorbent: synthesis and physical-chemical properties, *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 2020, Vol. 28(1), pp. 40-44. https://doi.org/10.1080/1536383X.2019.1671363

[60] Ali I., Burakov A.E., Melezhik A.V., Babkin A.V., Burakova I.V., Neskomornaya E.A., Galunin E.V., Tkachev A.G., Kuznetsov D.V. Removal of Copper(II) and Zinc(II) Ions in Water on a Newly Synthesized Polyhydroquinone/Graphene Nanocomposite Material: Kinetics, Thermodynamics and Mechanism, Chemistry Select. 2019. Vol. 4(43), 12708. pp. https://doi.org/10.1002/slct.201902657

[61] Babkin A., Burakova I., Burakov A., Kurnosov D., Galunin E., Tkachev A., Ali I. Adsorption of Cu²⁺, Zn²⁺ and Pb²⁺ ions on a novel graphene-containing nanocomposite: An isotherm study, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, 2019, Vol. 693, pp. 012045. https://doi.org/10.1088/1757-899X/693/1/012045

[62] Ali I., Babkin A.V., Burakova I.V., Burakov A.E., Neskoromnaya E.A., Tkachev A.G., Panglisch S., AlMasoud N., Alomar T.S. Fast removal of samarium ions in water on highly efficient nanocomposite based graphene oxide modified with polyhydroquinone: Isotherms, kinetics, thermodynamics and desorption, *Journal of Molecular Liquids*, 2021, Vol. 329, pp. 115584. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.115584

[63] Gerasimova A., Smolsky G., Melezhik A., Galunin E., Memetov N., Tkachev A. Synthesis, Study and Applications of Graphene Materials, *Proceedings of the 4th World Congress on Recent Advances in Nanotechnology (RAN'19)*, Rome, Italy, 2019, Paper No. ICNNFC 103. https://doi.org/10.11159/icnnfc19.103

[64] Mkrtchyan E., Burakov A., Burakova I. The Adsorption of Malachite Green on Graphene Nanocomposites: A Study on Kinetics Under Dynamic Conditions, *Materials Today: Proceedings*, 2019, Vol. 11(1), pp. 404-409. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.01.004

[65] Ali I., Burakov A.E., Melezhik A.V., Babkin A.V., Burakova I.V., Neskoromnaya E.A., Galunin E.V., Tkachev A.G. The Uptake of Pb(II) Metal Ion in Water Using Polyhydroquinone/Graphene Nanocomposite Material: Kinetics, Thermodynamics and Mechanism Studies, *Advanced Materials & Technologies*, 2019, Vol. 4(16), pp. 003-012. https://doi.org/10.17277/amt.2019.04

[66] Galunin E., Burakova I., Neskoromnaya E., Babkin A., Melezhik A., Burakov A., Tkachev A. Adsorption of heavy metals from aqueous media on graphene-based nanomaterials, *AIP Conference Proceedings*, 2018, Vol. 2041, pp. 020007. https://doi.org/10.1063/1.5079338

[67] Tarov D., Memetov N., Dyachkova T., Tarov A., Tkachev A., Shubin I. Improvement of the process of obtaining graphene materials with a highly variable surface for introduction into composites, *AIP Conference Proceedings*, 2018, Vol. 2041, pp. 020018. https://doi.org/10.1063/1.5079349

[68] Nguyen V.H., Quyen T.H., Hieu N.V., Ngoc T.Q., Thinh P.V., Dat Ph.A., Nguyen H.T.T. Three-dimensional reduced graphene oxide-grafted polyaniline aerogel as an active material for high performance supercapacitors, *Synth. Met.*, 2017, Vol. 223, pp. 192-198. https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2016.11.021

[69] Tang, G., Jiang, Z.-G., Li, X., Zhang, H.-B., Dasari, A., Zu, Z.-Z. Three dimensional graphene aerogels and their electrically conductive composites, *Carbon*, 2014, Vol. 77, pp. 592-599. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.05.063

[70] Mkrtchyan E.S., Neskoromnaya E.A., Burakova I.V., Ananyeva O.A., Revyakina N.A., Babkin A.V., Kuznetsova T.S., Kurnosov D.A., Burakov A. Comparative Analysis of the Adsorption Kinetics of the Methylene Blue Dye on Graphene Aerogel and Activated Coconut Carbon, *Advanced Materials* & *Technologies*, 2020, Vol. 4(20), pp. 021-028. https://doi.org/10.17277/amt.2020.04.pp.021-028

[71] Neskoromnaya E.A., Burakov A.E., Babkin A.V., Burakova I.V., Melezhik A.V., Mkrtchyan E.S. Development of sorption materials based on iron(III)-chloridemodified graphene oxide for selective removal of organic pollutants from aquatic media, *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 2020, Vol. 28(7), pp. 521-525. https://doi.org/10.1080/1536383X.2020.1713760

[72] Neskoromnaya E.A., Burakov A.E., Melezhik A.V., Babkin A.V., Burakova I.V., Kurnosov D.A., Tkachev A.G. Synthesis and Evaluation of Adsorption Properties of Reduced Graphene Oxide Hydro- and Aerogels Modified by Iron Oxide

Nanoparticles, *Inorganic Materials: Applied Research*, 2020, Vol. 11(2), pp. 467-475. https://doi.org/10.1134/S2075113320020264

[73] Ghasemi N., Ghasemi M., Moazeni S., Ghasemi P., Alharbi N.S., Gupta V.K., Agarwal Sh., Burakova I.V., Tkachev A.G. Zn (II) removal by aminofunctionalized magnetic nanoparticles: Kinetics, isotherm, and thermodynamic aspects of adsorption, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2018, Vol. 62, pp. 302-310. https://doi.org/10.1016/j.jiec.2018.01.008

[74] Zhang Z., Lei Y., Li D., Zhao J., Wang Y., G Zhou., Yan C., He Q. Sudden heating of H₃PO₄-loaded coconut shell in CO₂ flow to produce super activated carbon and its application for benzene adsorption, *Renewable Energy*, 2020, Vol. 153, pp. 1091-1099. https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.02.059

[75] Zhang Y., Song X., Zhang P., Gao H., C Ou., Kong X. Production of activated carbons from four wastes via one-step activation and their applications in Pb²⁺ adsorption: insight of ash content, *Chemosphere*, 2020, Vol. 245, pp. 125587. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125587

[76] Zhao Y., Fang F., Xiao H.-M., Feng Q.-P., Xiong L.-Y., Fu S.-Y. Preparation of pore-size controllable activated carbon fibers from bamboo fibers with superior performance for xenon storage, *Chem Eng J.*, 2015. Vol. 270, pp. 528-534. https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.02.054

[77] Foo K.Y., Hameed B.H. Coconut husk derived activated carbon via microwave induced activation: Effects of activation agents, preparation parameters and adsorption performance, *Chem Eng J.*, 2012, Vol. 184, pp. 57-65. https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.12.084

[78] Matos J., Nahas C., Rojas L., Rosales M. Synthesis and characterization of activated carbon from sawdust of Algarroba wood. 1. Physical activation and pyrolysis, *Journal of Hazardous Materials*, 2011, Vol. 196, pp. 360-369. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.09.046

[79] Hsu L.-Y., Teng H. Influence of different chemical reagents on the preparation of activated carbons from bituminous coal, *Fuel Processing Technology*, 2000, Vol. 64(1), pp. 155-166. https://doi.org/10.1016/S0378-3820(00)00071-0

[80] Yang T., Lua A.Ch. Characteristics of activated carbons prepared from pistachio-nut shells by potassium hydroxide activation, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2003, Vol. 63(1-3), pp. 113-124. https://doi.org/10.1016/S1387-1811(03)00456-6

[81] Youssef A.M., Radwan N.R.E., Abdel-Gawad I., Singer G.A.A. Textural properties of activated carbons from apricot stones, *Colloids and Surfaces A:*

Physicochemical and Engineering Aspects, 2005, Vol. 252(2-3), pp. 143-151. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2004.09.008

[82] Nakagawa K., Mukai S.R., Tamura K., Tamon H. Mesoporous Activated Carbons from Phenolic Resins, *Chemical Engineering Research and Design*, 2007, Vol. 85(A9), pp. 1331-1337. https://doi.org/10.1205/cherd06119

[83] Ruiz V., Pandolfo A.G. Polyfurfuryl alcohol derived activated carbons for high power electrical double layer capacitors, *Electrochimica Acta*, 2010, Vol. 55(25), pp. 7495-7500. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.01.049

[84] Endo M., Maeda T., Takeda T., Kim Y.J., Koshiba K., Hara H., Dresselhaus M.S. Capacitance and Pore-size Distribution in Aqueous and Nonaqueous Electrolytes Using Various Activated Carbon Electrodes, *Journal of the Electrochemical Society*, 2001, Vol. 148(8), pp. A910-A914. https://doi.org/10.1149/1.1382589

[85] Petrov N., Budinova T., Razvigorova M., Ekinci E., Yardim F., Minkova V. Preparation and characterization of carbon adsorbents from furfural, *Carbon*, 2000, Vol. 38(15), pp. 2069-2075. https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00063-4

[86] MeunierV., Filho A.G.S., Barros E.B., Dresselhaus M.S. Physical properties of low-dimensional sp²-based carbon nanostructures, *Review of Modern Physics*, 2016, Vol. 88(2), pp. 025005. https://doi.org/10.1103/RevModPhys.88.025005

[87] Ayinla R.T., Dennis J.O., Zaid H.M., Sanusi Y.K., Usman F., Adebayo L.L. A review of technical advances of recent palm bio-waste conversion to activated carbon for energy storage, *J. Clean. Prod.*, 2019, Vol. 229, pp. 1427-1442. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.04.116

[88] Pallarés J., González-Cencerrado A., Arauzo I. Production and characterization of activated carbon from barley straw by physical activation with carbon dioxide and steam, *Biomass Bioenergy*, 2018, Vol. 115, pp. 64-73. https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2018.04.015

[89] Yossa L.M.N., Ouiminga S.K., Sidibe S.S., Ouedraogo I.W.K. Synthesis of a cleaner potassium hydroxide-activated carbon from baobab seeds hulls and investigation of adsorption mechanisms for diuron: Chemical activation as alternative route for preparation of activated carbon from baobab seeds hulls and adsorption of diuron, *Scientific African*, 2020, Vol. 9, pp. e00476. https://doi.org/10.1016/j.sciaf.2020.e00476

[90] He H., Zhang Y., Wang P., Hu D. Preparation of sponge-cake-like N-doped porous carbon materials derived from silk fibroin by chemical activation, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2021, Vol. 317, pp. 110998. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2021.110998

[91] Ukkakimapan P., Sattayarut V., Wanchaem Th., Yordsri V., Phonyiem M., Ichikawa S., Obata M., Fujishige M., Takeuchi K., Wongwiriyapan W., Endo M. Preparation of activated carbon via acidic dehydration of durian husk for supercapacitor applications, *Diamond and Related Materials*, 2020, Vol. 107, pp. 107906. https://doi.org/10.1016/j.diamond.2020.107906

[92] Ludwinowicz J., Jaroniec M. Effect of activating agents on the development of microporosity in polymeric-based carbon for CO₂ adsorption, *Carbon*, 2015, Vol. 94, pp. 673-679. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.07.052

[93] Ali I., Burakova I., Galunin E., Burakov A., Mkrtchyan E., Melezhik A., Kurnosov D., Tkachev A., Grachev V. High-Speed and High-Capacity Removal of Methyl Orange and Malachite Green in Water Using Newly Developed Mesoporous Carbon: Kinetic and Isotherm Studies, *ACS Omega*, 2019, Vol. 4(21), pp. 19293-19306. https://doi.org/10.1021/acsomega.9b02669

[94] Melezhik A.V., Smolsky G.V., Zelenin A.D., Neskoromnaya E.A., Alekhina O.V., Burakov A.E., Tkachev A.G. Synthesis of Carbon Materials with Abnormally High Specific Surface Area, *Advanced Materials & Technologies*, 2019, Vol. 2, pp. 019-024. https://doi.org/10.17277/amt.2019.02.pp.019-024

[95] Burakova I.V., Burakov A.E., Tkachev A.G., Troshkina I.D., Veselova O.A., Babkin A.V., Aung W.M., Ali I. Kinetics of the adsorption of scandium and cerium ions in sulfuric acid solutions on a nanomodified activated carbon, *Journal of Molecular Liquids*, 2018, Vol. 253, pp. 277-283. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.01.063

[96] Romantsova I.V., Burakov A.E., Kucherova A.E., Neskoromnaya E.A., Babkin A.V., Tkachev A.G. Kinetics of liquid-phase adsorption of organic dye on activated carbons, *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, Vol. 52, pp. 782-785. https://doi.org/10.1134/S2070205116050208

[97] Burakova E., Melezhik A., Dyachkova T., Galunin E., Tkachev A. Development of nanocomposites on the basis of graphene nanoplatelets, *AIP Conference Proceedings*, 2018, Vol. 2041, pp. 020004. https://doi.org/10.1063/1.5079335

[98] Liu Y., Chen L., Wang P., Dong Y. Synthesis of magnetic polyaniline / graphene oxide composites and their application in the efficient removal of Cu (II) from aqueous solutions, *J. Environ. Chem. Eng.*, 2016, Vol. 4, pp. 825-834. https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.12.023

[99] Shao D., Chen C., Wang X. Application of polyaniline and multiwalled carbon nanotube magnetic composites for removal of Pb (II), *Chem. Eng. J.*, 2012, Vol. 185-186, pp. 144-150. https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.01.063

[100] Sapurina I.Yu., Ivanova M.V., Ivanova V.T., Burtsena E.I., Trushakova S.V., Isaeva E.I., Kirilova E.S., Kurochkina Ya.E., Manykin A.A., Uryvaev L.V. Polyaniline and its composites as sorbents of influenza viruses, *Polymer Science Series A*, 2014, Vol. 56, pp. 450-458. https://doi.org/10.1134/S0965545X14040129

[101] Qiu B., Xu C., Sun D., Wang Q., Gu H., Zhang X., Weeks B.L., Hopper J., Ho T.C., Guo Z., Wei S. Polyaniline coating with various substrates for hexavalent chromium removal, *Appl. Surf. Sci.*, 2015, Vol. 334, pp. 7-14. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.07.039

[102] Gutnik I.V., Dyachkova T.P., Burakova E.A., Gavrilov I.A. Polyaniline/mesoporous carbon composites as promising materials for supercapacitors, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, 2019, Vol. 693, pp. 012026. https://doi.org/10.1088/1757-899X/693/1/012026

[103] Кучерова А.Е., Мележик А.В., Меметов Н.Р., Зеленин А.Д., Шубин И.Н., Ткачев А.Г., Фомкин А.А. Синтез микропористого углерода в системе фурфурол-гидрохинон-уротропин, «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов»: материалы IV Всероссийского (с международным участием) научного симпозиума, 2019, Иваново-Суздаль, Россия, С. 90-92.

[104] Melezhik A.V., Zelenin A.D., Alekhina O.V., Memetov N.R., Tkachev A.G. The Synthesis of Microporous Carbon in the Furfural–Hydroquinone–Urotropin System, *Advanced Materials & Technologies*, 2020, Vol. 2(18), pp. 025-031. https://doi.org/10.17277/amt.2020.02.pp.025-031

[105] Fomkin A.A., Pribylov A.A., Tkachev A.G., Memetov N.R., Melezhik A.V., Kucherova A.E., Shubin I.N., Shkolin A.V., Men'shchikov I.E., Pulin A.L., Zhedulov S.A. Methane Adsorption in Microporous Carbon Adsorbent with a Bimodal Pore Size Distribution, *Prot Met Phys Chem Surf*, 2020, Vol. 56, pp. 1-5. https://doi.org/10.1134/S2070205120010074

[106] Fomkin A.A., Pribylov A.A., Tkachev A.G., Memetov N.R., Melezhik A.V., Kucherova A.E., Shubin I.N., Pulin A.L., Shkolin A.V., Men'shchikov I.E., Zhedulov S.A., Murdmaa K.O., Artamonova S.D. The Influence of the Structural and Energetic Characteristics of the Microporous Structure of Carbon Adsorbents on Hydrogen Adsorption, *Colloid Journal*, 2019, Vol. 81, pp. 607-612. https://doi.org/10.1134/S1061933X19050053

[107] Fomkin A.A., Pribylov A.A., Shkolin A.V., Men'shchikov I.E., Murdmaa K.O., Pulin A.L. Ethane adsorption on microporous carbon adsorbent with a wide pore size distribution, *Russian Chemical Bulletin*, *International Edition*, 2019, Vol. 68(10), pp. 1838-1842. https://doi.org/10.1007/s11172-019-2632-y

ГЛАВА 7

СИНТЕТИЧЕСКИЕ УГЛЕРОДНЫЕ СОРБЕНТЫ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ: ОТ ГЕМОСОРБЦИИ ДО КОМПЛЕКСНОЙ ИММУННОЙ ЗАЩИТЫ

Пьянова Л.Г., Лавренов А.В., Дроздов В.А., Седанова А.В.

Центр новых химических технологий Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Бореского СО РАН» (Омский филиал)

e-mail: medugli@rambler.ru

Введение

В настоящее время в медицинской практике широко используются сорбенты и методы сорбционной терапии. Наибольший интерес представляют углеродные сорбенты, обладающие высокой эффективностью и безопасностью применения.

Применение сорбентов в медицине направлено на нейтрализацию негативного воздействия эндо- и экзотоксикантов на организм человека и животных. Для достижения эффективности терапии необходимо снизить токсическую нагрузку на органы иммунной системы, вывести из организма токсины, что достигается различными методами эфферентной терапии (гемо- и энтеросорбция, плазмосорбция, лимфосорбция, аппликационное применение сорбентов (вульнеросорбция) и др.) [1-9, 12-14].

Гемо- и энтеросорбция являются универсальными методами, поскольку теоретически путем подбора адсорбентов можно регулировать извлечение заданных веществ из жидких сред организма. Особого внимания заслуживает уникальная способность гемосорбционных методов удалять из организма гидрофобные крупномолекулярные соединения, среди которых огромное количество высокотоксичных ксенобиотиков и балластных эндогенных веществ,

тормозящих активность мембраносвязанных и внутриклеточных ферментных систем.

Создание углеродных материалов в качестве сорбентов с повышенной адсорбционной активностью по отношению к эндо- и экзотоксинам путем регулирования химической природы их поверхности способом химического модифицирования расширяет спектр показаний к их применению и является актуальной задачей.

Углеродные сорбенты в медицине

Гемосорбенты

Гемосорбенты разделяют на два основных класса в зависимости от преобладающего типа взаимодействия в системе «извлекаемое вещество – сорбент»:

 нейтральные сорбенты (активированные угли, силикагели, нейтральные сополимеры, не обладающие ионогенными группами);

 ионообменные сорбенты (органические и неорганические иониты синтетического и минерального происхождения) [1,3].

Используемые сорбенты отличаются друг от друга по структурногеометрическим характеристикам и химической природе поверхности.

По природе сорбенты медицинского назначения разделяют на минеральные сорбенты, сорбенты на основе полимеров, углеродные сорбенты (активированные угли, углерод - углеродные и углерод - минеральные композитные сорбенты) [1,5-9]. Существенными недостатками сорбентов природного происхождения являются большая зольность и недостаточная прочность гранул. Недостаток синтетических гемосорбентов – их неселективность [13].

Развитие производства полимерных материалов позволило создать на их основе сорбционные материалы медицинского назначения с регулируемым составом, размером пор и определенными функциональными группами.

Энтеросорбенты медицинского назначения

Энтеросорбенты – лекарственные средства различной природы, осуществляющие связывание экзо- и эндогенных токсинов в желудочнокишечном тракте путем адсорбции, ионообмена, комплексообразования [3, 13]. Применение сорбентов позволяет исключить или снизить интенсивность другой медикаментозной терапии, в том числе антибиотико- и гормонотерапии, десенсибилизирующего лечения [3].

Энтеросорбенты должны отвечать строго определенным медицинским требованиям [1]: нетоксичность, нетравматичность, хорошая эвакуация из кишечника и отсутствие обратных эффектов, высокая сорбционная емкость по отношению к удаляемым компонентам химуса, удобная лекарственная форма препарата, благоприятное влияние или отсутствие воздействия на процессы секреции и биоценоз желудочно-кишечного тракта.

Энтеросорбенты отличаются природой и структурой, лекарственной формой, технологией получения, по химической структуре [1,3-4]. Их выпускают в форме порошков, таблеток, гелей, гранул, паст и др.

Сорбенты для вульнеросорбции

Вульнеросорбция является одним из интенсивно развивающихся методов сорбционной терапии [3]. Данный метод лечения заключается в выведении токсичных компонентов через раневую поверхность или очаг воспаления.

При местном действии сорбента происходит сорбция раневого содержимого или очистка гнойной полости, при этом ускоряется транспорт некоторых веществ из крови в очаг поражения. При контакте сорбционного

материала с раневой поверхностью происходит удаление токсинов, продуктов тканевой деградации микробных клеток и бактериальных токсинов из ран и раневых полостей. Сорбционная санация раневого содержимого способствует нормализации обменных процессов, позволяет в короткие сроки уменьшить травматический или воспалительный отек мягких тканей, активизировать микроциркуляторное русло. Вульнеросорбция позволяет снизить количество микроорганизмов в очаге воспаления в среднем в 100 – 1000 раз по сравнению с традиционными перевязочными материалами [9].

Аппликационная сорбция позволяет существенно улучшить исходы лечения травматических, гнойных, ожоговых ран, трофических язв и др. Широко используется внутриполостная сорбция при гнойных процессах: перитоните, абсцессах легких, печени и др. Для лечения гнойных ран и ожогов применяются углеродные сорбенты, обладающие развитой мезопористой текстурой.

Известны аппликационные материалы различной природы: минеральные, полимерные, углеродные и т.д. [3].

Технология получения углеродных сорбентов

Основные свойства традиционных промышленных марок активных углей, используемых в сорбционной медицине, определяются как природой исходного сырья, так и технологией их производства.

Технология получения традиционных промышленных активных углей трехстадийная: на начальной стадии осуществляется подготовка исходного сырья (дробление, рассев, формование гранул и другие), затем следуют две стадии термической обработки – карбонизации (пиролиза) и активации (газификации), которые обеспечивают увеличение содержания углерода и создание пористой структуры [1, 3-4].

Важной стадией получения углеродных сорбентов является процесс карбонизации (термической обработки исходного сырья без доступа воздуха при температуре 400–600 °C). Полученный таким образом материал не проявляет заметной сорбционной активности, т.к. его поры либо слабо развиты, либо блокированы высокомолекулярными продуктами (смолами). Указанный способ обработки не обеспечивает получения высокопористых углеродных материалов. Синтезировать их можно лишь путем дальнейшей обработки (активирование).

Существует два основных способа активирования углеродных сорбентов: в атмосфере окисляющих газов (углекислых газ, водяной пар) и пропитка различными химическими реагентами с последующей термической обработкой (химическая активация) [1, 4].

Получаемые по традиционной технологии активные угли обладают в основном микропористой структурой, ограничивающей их адсорбционную активность по отношению к веществам с молекулярной массой более 500Да. Гранулы активных углей имеют произвольную форму и шероховатый рельеф поверхности; они непрочные, разрушаются при гемосорбции с выделением в кровь тонкой пыли. Такой характер поверхности приводит к травмированию клеток крови, после контакта с сорбентом снижение количества тромбоцитов и лейкоцитов доходит до 80 %. Активные угли содержат в большом количестве минеральные примеси (соединения калия, кальция, натрия, магния, железа, алюминия, кремния и др.), которые не только ухудшают адсорбционные и структурные свойства угля, но и могут переходить в кровь, поэтому подготовка активного угля для медицины включает и стадию по снижению содержания минеральных примесей (деминерализацию). Деминерализацию осуществляют обработкой углей кислотами – соляной, серной, плавиковой с последующей промывкой и обработкой щелочами для нейтрализации. Введение в технологию

стадии деминерализации позволило улучшить качества угля, но не повлияло на его макропористый характер.

Сложившаяся ситуация инициировала проведение исследований, направленных на создание новых сорбентов высокого качества на основе специальных видов сырья и технологий.

Сибирскими учеными (Научно-технического учреждения «Конструкторско-технологический институт технического углерода» Сибирского отделения Российской академии наук, Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Центра новых химических технологий ИК СО РАН) разработаны технологические подходы, включающие в себя последовательные стадии получения из глобулярного наноразмерного углерода формованной матрицы необходимой формы (гранулы, экструдаты, блоки и т.д.) и размера, осаждения на матрицу пиролитического углерода и стадию частичной селективной окислительной активации образованных углерод-углеродных композитов. Исследования механизма и кинетики процессов термического разложения углеводородов на поверхности частиц дисперсного углерода с образованием пироуглерода привели к созданию концепции матричного синтеза пористых углеродных материалов. Синтез основан на протекании трех стадий [60, 129]. Реализация этого подхода позволила разработать новый класс синтетических пористых углерод-углеродных материалов (рис. 4) [1, 3].

На основе этих пористых углеродных материалов под руководством заслуженного химика РСФСР, лауреата Ленинской премии, доктора технических наук, профессора В.Ф. Суровикина были созданы сорбенты медицинского назначения: гемосорбент углеродный в физиологическом растворе стерильный ВНИИТУ-1, энтеросорбент углеродный ВНИИТУ-2 и энтеросорбент углеродный Зоокарб [1, 3].

Технологический процесс получения медицинского сорбента из Сибунита^{тм} (аббревиатура от «Сибирский Углеродный Носитель») включает

операции, направленные на придание ему совместимости с кровью, стерильности и апирогенности.

Основной операцией является пневмогидромеханическая обработка этого материала в режиме псевдоожижженного слоя. Эта операция позволяет удалить с поверхности и пор сорбента пылевидные углеродные частицы, довести рН сорбента до физиологических норм, повысить общую прочность гранул за счет разрушения «слабых» гранул и удалить возможные неровности поверхности («шлифовка» гранул).

Последующими технологическими операциями являются: сушка сорбента, стерилизация воздухом при 200 °С упаковка в медицинские флаконы под слоем физиологического раствора, паровая стерилизация.

Новое направление получения углеродных сорбентов было лишено недостатков, характерных для других способов их получения. Оно позволило получить мезопористые углеродные сорбенты, селективно удаляющие токсины средней молекулярной массы, полностью соответствующие требованиям медицины.

Физико-химические свойства углеродных сорбентов и их применение Гемосорбент углеродный ВНИИТУ-1

Многочисленные испытания позволили определить основные свойства гемосорбента углеродного ВНИИТУ-1 и оценить его эффективность в сравнении с другими углеродными гемосорбентами, применяемыми в медицине (регистрационное удостоверение № ФСР 2008/03492 от 25.09.2012 г.). Гемосорбент углеродный ВНИИТУ-1 обладает высокой химической чистотой (содержание углерода не менее 99,5 %), гладкой поверхностью гранул псевдосферической формы размером 0,5–1,0 мм. Сорбент характеризуется практическим отсутствием пыли на поверхности и в порах, высокой прочностью гранул, мезопористой структурой с преобладающим размером пор

50-60 нм, высокой адсорбционной активностью по отношению к веществам различной природы. Исследования подтвердили высокую адсорбционную активность сорбента по отношению к токсинам со средней молекулярной массой. Снижена способность сорбента к травмированию клеток крови. Практическое применение показало, что снижение количества тромбоцитов и лейкоцитов в крови после контакта с сорбентом не превышает 10–15 % от исходного уровня [1].

Углеродный сорбент гидрофобен. Для повышения его адсорбционных свойств необходимо наличие на его поверхности функциональных групп, вступающих во взаимодействие с токсичными веществами высокой молекулярной массы с образованием прочных ковалентных, донорноакцепторных, водородных связей с молекулами адсорбата. В настоящее время модификацию основные исследования направлены на поверхности гемосорбента углеродного ВНИИТУ-1 с целью повышения его адсорбционной активности (селективности) по отношению к определенному классу веществ.

Энтеросорбент углеродный ВНИИТУ-2

Технология матричного синтеза на основе глобулярного углерода позволила создать энтеросорбент нового поколения – энтеросорбент углеродный ВНИИТУ-2 – лекарственное средство высокого качества, отвечающее в полном объеме требованиям медицины [1].

Это химически чистый сорбент (содержание углерода не менее 99,5 %, минеральных примесей – не более 0,5 %). Гранулы прочные, округлой формы, размером 0,5–1,0 мм, не разрушаются при прохождении через желудочнокишечный тракт и не травмируют его слизистую оболочку. Сорбент не обладает ни запахом, ни вкусом. Мезопористый характер поверхности сорбента позволяет удалять из организма человека наиболее вредные токсические вещества со средней молекулярной массой.

Новое направление в технологии получения углеродных материалов медицинского назначения

Технология получения углеродного гемосорбента ВНИИТУ-1 послужила основой для технологической разработки формованных сорбентоваппликаторов медицинского назначения.

Разработанные технологические подходы к целенаправленному синтезу формованных пористых углеродных материалов позволили получить углеродные изделия, соответствующие особым требованиям к качеству [1]. К этим требованиям относятся химическая чистота (содержание углерода не менее 99,5 %), отсутствие пылеобразования (выделения ультрадисперсных частиц); высокая механическая прочность и гладкая поверхность углеродных элементов.

Аппликатор представляет собой цилиндр с наружным диаметром 4–13 мм и длиной 25–80 мм, поперечное сечение цилиндра имеет внутренний канал с диаметром 1–4 мм и толщиной стенки 1,5–2,2 мм (рис.1).



Рис. 1 – Внешний вид углеродного сорбента-аппликатора

Материал углеродного аппликатора – это нанодисперсный углеродуглеродный композит, который содержит не менее 99,5 % углерода и имеет удельную поверхность по БЭТ 200 – 300 м²/г, суммарный объем пор не менее 0,4 см³/г, средний диаметр мезопор 4,0-20,0 нм, прочность на раздавливание не менее 50 кг/см². Выбранные размеры аппликатора обеспечивают легкость его введения в полость матки, а ширина внутреннего канала 1–2 мм обеспечивает доступность не только наружной поверхности, но и поверхности внутренних каналов аппликатора для сорбции бактериальных клеток.

Технология получения формованных углеродных материалов мелипинского назначения основана на формовании пластичной углеродной пасты методом плунжерной экструзии с последующей многостадийной термообработкой формованных углеродных элементов в контролируемых газовых средах: инертной, углеводородной и окислительной при температурах 100-900°С.

При разработки получения формованных углеродных сорбентов медицинского назначения все используемые компоненты являлись нетоксичными.

Данная технология включает следующие стадии:

- смешение нанодисперсного углерода со связующим, в качестве которого используют 0,2 – 3 % водный раствор полиэтиленоксида, при соотношении нанодисперсный углерод: связующее 1,0:1,2;

- экструзия пластичной смеси, сушка экструдата;

- выдержка при температуре 200 ⁰С в инертной среде;
- термообработка в углеводородной среде при температуре 750-950 °С;
- активация водяным паром при температуре 700-950 °C;
- пневмогидромеханическая обработка;

- сушка.

Экструзию проводят при давлениях, не превышающих 20 кг/см,² что приводит к невысокому уплотнению пластичного углеродного материала и обеспечивает сохранение у сорбента развитой пористой структуры.

Заключительными операциями в технологии получения углеродных сорбентов-аппликаторов являются операции паровой стерилизации,

проводимой при 134 °C и давлении 2 атм в течение 45 мин, и последующей упаковки в контейнер из капроновой ткани с прикрепленной лавсановой нитью длиной не менее 20 см, Применяемая капроновая сетчатая ткань не создает препятствий для прохождения через нее адсорбата и не утрачивает своих дренажных свойств.

Таким образом, изготовленный по вышеописанной технологии сорбентаппликатор ВНИИТУ-1 для профилактики гнойно-септических осложнений в акушерстве представляет собой мезопористый углеродный материал в виде цилиндров диаметром 8–13 мм, длиной 50–80 мм, толщиной наружной стенки 2,2 – 3,0 мм, с одним внутренним каналом круглого сечения диаметром 2 мм, содержит не менее 99,5 мас. % углерода, не более 0,15 мас. % золы, не более 0,30 мас. % серы, с общим удельным объемом пор не менее 0,4 см³/г, удельной площадью поверхности по БЭТ 200–300 м²/г и прочностью на раздавливание не менее 20 кг/см².

Модифицирование – эффективный метод регулирования адсорбционных свойств сорбентов

5.1. Направления и методы синтеза модифицированных гемосорбентов,

энтеросорбентов, аппликационных материалов

Многие современные сорбенты имеют невысокую сорбционную активность по отношению к токсичным веществам белковой природы, накапливающимся при ряде заболеваний: аутоиммунных, инфекционных, онкологических и др. [1, 3, 14, 15].

Изменение пористой структуры сорбентов и ее регулирование до недавнего времени чаще всего проводили способом «структурногеометрической» модификации материалов. При этом снижается прочность гранул сорбента, что приводит к их разрушению, возможному пылеотделению в кровеносное русло.

Повысить избирательность сорбции по отношению к белковым соединениям возможно химическим модифицированием поверхности сорбентов. При этом значительно возрастает гидрофильность сорбента, что является в целом положительным эффектом. Так, гидрофобность материала затрудняет сорбцию белков и может негативно повлиять на конформацию белковых молекул в области межфазовых взаимодействий.

Известно несколько основных направлений химического модифицирования поверхности [3, 15]:

 иммобилизация на поверхности индивидуальных ферментов, полиферментных комплексов, отдельных клеточных органелл (получение сорбентов, обладающих специфической ферментативной активностью) [4, 29-35-50];

- введение гетероатомов (Si, N) на стадии изготовления матрицы гемосорбентов;

- введение функциональных групп (-NH₂, -COOH, -OH, -COH, остатки фосфоновых кислот);

введение в поверхностный слой носителя функциональных группировок
-COOH, -COC1, -NH₂, -N=N-, -NCO (полимер-аналогичные превращения) с
целью активирования и модифицирования сорбентов для химической
иммобилизации биомолекул с последующей обработкой модифицированных
сорбентов бифункциональными реагентами и растворами белков;

- иммобилизация специфических антител, антигенов, иммунореактантов (например, аминокислот – лизина, тирозина; белков - белка А, инсулина);

адсорбция гемосорбентами биологически активных веществ (например,
γ -глобулина против клещевого энцефалита), селективно связывающих
удаляемые из кровяного русла соединения или комплексы.

Одним из основных направлений повышения адсорбционных свойств сорбентов по отношению к белкам является модифицирование их

органическими веществами с различными функциональными группами, лигандами, аминокислотами, биомолекулами и ферментами [3, 6,12-15].

Таким образом, разработка биоспецифических сорбентов, «направленных» на извлечение токсичных соединений белковой природы из биологических сред при взаимодействии (контакте) с поверхностью сорбционных материалов, является актуальным направлением.

5.2. Направления синтеза модифицированных углеродных сорбентов, разрабатываемые в ЦНХТ ИК СО РАН

В ЦНХТ ИК СО РАН разработан комплекс методов (направлений) химической функционализации поверхности углеродных сорбентов с прочным закреплением азот- и кислородсодержащих групп с целью придания им избирательного характера сорбции веществ белковой природы [1-4]:

 синтез сорбента аппликационного назначения: полимеризация Nвинилпирролидона с целью получения на углеродной поверхности полимера с антибактериальными свойствами;

 синтез гемосорбентов избирательного действия: поликонденсация амино- и гидроксикислот с целью повышения содержания функциональных кислородсодержащих групп на углеродной поверхности с возможностью иммобилизации биолиганда;

 синтез гемосорбента избирательного действия: фторирование углеродной поверхности с последующим замещением фтора на аминогруппы (повышение содержания азотсодержащих групп на углеродной поверхности) и с иммобилизацией биолиганда;

 разработка углеродного энтеросорбента с иммунокорригирующими свойствами: импрегнирование углеродной поверхности биологически активным компонентом для получения ветеринарного препарата пролонгированного действия.

В качестве основы (матрицы) для получения биоспецифических сорбентов используются углеродные сорбенты: гемосорбент углеродный ВНИИТУ-1, энтеросорбент ВНИИТУ-2, формованный сорбент ВНИИТУ-1.

Используемые модификаторы для синтеза сорбентов медицинского назначений соответствуют требованиям сорбционной терапии. В научноисследовательских работах использованы следующие модификаторы: адипиновая кислота и этиленгликоль, аминокапроновая кислота, молочная кислота, аргинин, поли-N-винилпирролидон, фтор из жидкой фазы с последующим аминогруппы иммобилизацией его замещением на И полиальбумина (модифицированный глутаровым альдегидом человеческий сывороточный альбумин). Они нетоксичны, мономеры модификаторов растворимы в водных растворах, доступны. Выбор мономеров, содержащих функциональные группы (азот- и кислородсодержащие), обоснован их подобием (по химической природе) функциональным группам белка. Наличие гидрофильных концевых групп -COOH, -NH₂ и гидрофобных -(CH₂)_n-цепей в структуре модифицирующих веществ позволит поддерживать определенный баланс между функциональными группами поверхности сорбента при контакте с белками.

В структуре используемых мономеров присутствуют функциональные группы, способные вступать в реакцию поликонденсации/полимеризации с образованием олигомеров или полимерных цепей, обусловливающих малую подвижность модификатора в порах носителя (применительно к гемосорбентам) или способствующих свободной миграции модификатора в водный раствор (применительно к энтеро- и аппликационным сорбентам).

5.3. Основные физико-химические свойства модифицированных углеродных сорбентов

Наибольший интерес представляют разработки, связанные с углеродного сорбента фтором модифицированием в газовой фазе с последующей иммобилизацией полиальбумина, иминокапроновой кислотой (полиаргинином), с винилпирролидоном. На рис. 2 представлены схемы синтеза и условия модифицирования углеродных материалов медицинского назначения по разрабатываемым направлениям.

При химическом модифицировании углеродных сорбентов, в случае процессов полимеризации/поликонденсации токсичных мономеров, одной из главных задач является определить параметры модифицирования, условия, позволяющие получить на поверхности полимер, не содержащий токсичные примеси мономера. Использование физико-химических методов для контроля данных процессов является необходимым условием для получения образцов высокого качества, соответствующих медицинским требованиям.

Так, например, при синтезе модифицированных сорбентов по направлению III, образование поли-N-винилпирролидона из Nвинилпирролидона, в качестве контрольного физико-химического метода





Рис. 2 – Схемы синтеза и условия модифицирования углеродных материалов медицинского назначених, разрабатываемых в ЦНХТ ИК СО РАН

использовали термогравиметрию (термический анализ) (рис. 3). Данный метод позволяет качественно оценить процесс полимеризации и установить образование поли-N-винилпирролидона на поверхности углеродного материала.

При сопоставлении термограмм образца, синтезированного при оптимальных параметрах процесса полимеризации, с термограммой сорбента с нанесенным коммерческим поли-N-винилпирролидоном, установлено, что характер кривых совпадает (рис. 3). Температура разложения полимера (300-400 °C) на модифицированном образце сопоставима с температурой разложения коммерческого поли-N-винилпирролидона медицинского назначения с молекулярной массой 10000 г/моль.



Рис. 3 - Термограммы модифицированных образцов: 1 – сорбент с нанесенным коммерческим ПВП (30 % раствор); 2-сорбент с нанесенным N-BП с последующей его полимеризацией при оптимальных условиях

Для оценки влияния модифицирования материалов на их свойства использовали комплекс физико-химических методов: низкотемпературная адсорбция азота расчетом по теории БЭТ (объемная с вакуумная автоматизированная статическая установка Sorptomatic-1900 и адсорбционный анализатор ASAP-2020M, экспресс-анализатор Gemini-2380, Сорбтометр М), рентгеновский локальный анализ (энергодисперсионный анализатор INCAx-Act / сканирующий электронный микроскоп JEM-6610LV, "Jeol"), инфракрасная спектроскопия (спектрометр Nicolet-5700, "Thermo"), спектрофотометрический метод (спектрофотометр CECIL 1021, "Cecil Instruments Lim."), метод ЯМР на ядрах ¹H, ¹³C (ЯМР-спектрометр Avance-400, «Bruker"), метод термического анализа (термоанализатор DTG-60H, "Shimadzu") и др.

Исследование рельефа углеродных материалов методом растровой (сканирующей) электронной микроскопии позволяет в целом представить характер распределения модификатора на поверхности сорбентов, оценить

влияние способа нанесения модифицирующего агента и его количества на морфологию поверхности модифицированного образца.

В зависимости от поставленной задачи и используемого направления синтеза модификатор наносится на поверхность углеродного сорбента либо неравномерно и локально в виде «островков» (например, при синтезе гемосорбентов избирательного назначения), либо по всей поверхности, заполняя, во-многих случаях, частичный объем пор разного размера (при создании аппликаторов для вульнеросорбции) (рис. 4).





Рис. 4 - Электронно-микроскопические снимки гранул и поверхности углеродных сорбентов до (а) и после модифицирования (б, в): б) образцы, модифицированные пропиткой раствором аминокапроновой кислоты с последущей ее поликонденсацией; в) образцы, модифицированные пропиткой N-инилпирролидоном с последующей его полимеризацией

По изменению текстурных характеристик, в том числе, значениям удельной площади поверхности и удельного объема пор углеродных материалов, можно определять насколько «полно» проведено модифицирование, оценивать количество нанесенного и распределенного по стенкам пор модификатора (табл.1). Отличительной особенностью модифицированных углеродных сорбентов является то, что они обладают

преимущественно мезопористой структурой, обуславливающей их высокие адсорбционные свойства по отношению к токсинам с молекулярной массой \leq 150 000 г/моль.

Рентгеновский микроанализ позволяет определить элементный состав модифицированных образцов исследуемых участков поверхности сорбента.

Установлено, что нанесение на поверхность углеродного сорбента пленки продуктов поликонденсации амино- и гидроксикислот, приводит к повышению количества кислорода в образце (табл. 1).

Титриметрическим методом анализа проведена оценка влияния модифицирования на состав и содержание кислородсодержащих групп (рис. 5). Показано, что наиболее интересным является образец, модифицированный полимером молочной кислоты: образец содержит высокое количество карбоксильных групп.

	Текстурные характеристики						
Наименование образца	Удельная	Объем пор, см ³ /г					
	площадь						
	поверхности,	общий	макро-	мезо-	микро-		
	м ² /г						
Сорбенты медицинского назначения							
Исходный углеродный	125	0.061	0.070	0.860	0.022		
гемосорбент	423	0,901	0,079	0,800	0,022		
Сорбент, модифицированный							
полимером аминокапроновой	125	0,541	0,091	0,450	-		
кислоты							
Сорбент, модифицированный	0	0,052	-	0,050	0,002		
поли-N-винилпирролидоном	0						
Сорбент, модифицированный	114	0,444	0,035	0,409	-		
полимером молочной кислоты	114						
Фторуглеродный сорбент с							
иммобилизованным	226	0,323	-	0,309	0,014		
полиальбумином							

Таблица 1 – Текстурные характеристики углеродных сорбентов



Рис. 5 - Состав и содержание функциональных групп на поверхности исходного образца и углеродных сорбентов, модифицированных полимерами кислот

Изменения в составе функциональных групп на поверхности углеродного материала при модифицировании качественно определены методом ИК спектроскопии (рис.6). Установлено, что при модифицировании

- происходит перераспределение состава и содержания кислородсодержащих групп (рис. 6а, 6в);

возможно образование пептидной (при поликонденсации аминокислот)
или сложноэфирной связи (при поликонденсации гидроксикислот) (рис. 6а);

- наличие/отсутствие токсичных мономеров, не вступивших в реакцию полимеризации (например, при образовании поли-N-винилпирролидона) (рис. 6в) ИК И др. Ha рисунке 6 представлены спектры полученных модифицированных образцов сорбента углеродного И некоторых модификаторов – мономера N-винилпирролидона и поли-N-винилпирролидона.

Адсорбционные свойства углеродных сорбентов изучены лля модифицированных сорбентов избирательного действия (направления синтеза I и II). Исследование проведено ИЗ модельных растворов белков с использованием спектрофотометрического метода анализа. Адсорбционные свойства образцов определены по отношению к маркерам, моделирующих белковой токсичные соелинения природы: окситоцин, человеческий

сывороточный альбумин, человеческий сывороточный иммуноглобулин G. На рис. 7 представлены «изотермы» адсорбции модифицированных углеродных сорбентов при сопоставлении с исходным образцом.

Показано, что адсорбционная способность углеродных сорбентов по отношению к белкам средней молекулярной массы (альбумин) зависит от содержания кислород- и азотсодержащих групп на их поверхности.



Рис. 7 - Изотермы «адсорбции» альбумина из раствора на исследуемых образцах углеродного сорбента при времени контакта 24 ч: 1 - исходный сорбент; 2 образец, модифицированный аминокапроновой кислотой; 3 - образец, модифицированный адипиновой кислотой с этиленгликолем; 4 - образец, модифицированный молочной кислотой





В Центральной научно-исследовательской лаборатории ОмГМУ под руководством д.м.н., профессора Долгих В.Т. проведены работы по оценке эффективности сорбции цитокинов из плазмы крови больных острым панкреатитом, осложнившимся панкреонекрозом и разлитым гнойным перитонитом, углеродным сорбентом, модифицированным аминокапроновой кислотой.

В плазме крови до сорбции и после сорбции определяли содержание цитокинов: интерлейкина-1β (IL-1β), интерлейкина-4 (IL-4) и интерлейкина-8 (IL-8), являющегося хемокином, методом иммуноферментного анализа с помощью тест-систем ООО «Протеиновый контур» (г. Санкт-Петербург, Россия) в соответствии с прилагаемой к набору инструкцией. Учет результатов проводился на планшетном спектрофотометре «Multiskan» (Финляндия).

Результаты испытаний, отражающие изменение адсорбционной активности углеродного сорбента по отношению к белкам после модифицирования, представлены в табл. 2.

Стенловые испытания говорить позволяют 0 повышенной адсорбционной активности модифицированного аминокапроновой кислотой углеродного адсорбента по отношению к регуляторным белкам-цитокинам. Данный эффект обусловлен повышением сорбции цитокинов за счет усиления специфического взаимодействия (электростатического, донорноакцепторного, химического и др.) с активными центрами поверхности реакционноспособные сорбента, роль которых выполняют кислородсодержащие и азотсодержащие группы.

Расчетным путем установлены размеры исследуемых цитокинов: длина интерлейкинов IL-1β и IL-4 составлена из 152 и 153 аминокислот соответственно, их молекулярная масса 17386,5 Да и 17492,1 Да, тогда как длина интерлейкина IL-8 - из 79 аминокислот, молекулярная масса 9108, 5

Да. Меньший по размеру и массе интерлейкин IL-8 сорбируется хуже поверхностью

Таблица 2 - Изменение концентрации цитокинов в плазме крови больных панкреатитом после контакта с углеродными сорбентами (Me±Q)

Цитокины	Исходное	Гемосорбент	Модифицированный	Заряд молекулы
	значение	ВНИИТУ-1	сорбент	при рН 7,4
			УС-АМК	
IL-1β,	$13,6\pm 0,4$	13,4±1,9	0±0,1*	-12,87
пг/мл		1,4%	100%	pI = 4,29
IL-4,	15,1±0,9	6,5±0,7*	1,2±0,1*	7,2
пг/мл		59,6%	92,1%	pI = 10,00
IL-8, пг/мл	6,9±1,2	3,8±1,0 44,9%	2,6±0,8* 62,3%	4,06 pI = 9,9

Примечание: Me – медиана, Q – среднее квартильное отклонение, Q=1/2 ((Q1-Me)+(Me-Q2)), где Q1- верхний квартиль, Q2 – нижний квартиль; * - различия статистически значимы по сравнению с исходными показателями (p<0,05)

модифицированного образца, чем более крупные интерлейкины IL-1β и IL-4. Очевидно, что заряд данных цитокинов (-12,9 и 7,2) играет более значительную роль в сорбционном процессе (степень извлечения 100% и 92,64%), чем изменение текстуры сорбента - увеличение размера пор при снижении их общего объема.

Таким образом, модифицирование поверхности углеродного адсорбента аминокапроновой кислотой с последующей ее поликонденсацией приводит с увеличению содержания поверхностных функциональных групп (кислород- и азотсодержащих), усиливающих гидрофильность поверхности и специфический характер сорбции. Данные изменения поверхности и углеродного адсорбента позволяют значительно повысить эффективность сорбции ряда цитокинов различной гидрофобности, тем самым выступать

ему в качестве средства контроля и управления концентрацией в плазме крови регуляторных белков, прежде всего провоспалительного цитокина IL-1β, хемокина IL-8 и цитокина T-хелперного клона - IL-4.

Адсорбционные свойства полученных фторуглеродных гемосорбентов с иммобилизованным полиальбумином по отношению к частицам вируса, вызывающего гепатит В (поверхностный антиген вируса гепатита В, ДНК вируса гепатита В) исследованы под руководством д.м.н., профессора Долгих B.T. в Центральной научно-исследовательской лаборатории Омской государственной медицинской академии в плазме крови больных гепатитом В (стендовые испытания). Определение ДНК вируса гепатита В в плазме крови проводили методом полимеразной цепной реакции (ПЦР), а поверхностного антигена вируса гепатита В - методом твердофазного иммуноферментного анализа (ИФА). Результаты исследования фторуглеродного гемосорбента с иммобилизованным полиальбумином для избирательной сорбции ДНК вируса гепатита В и поверхностного антигена вируса гепатита В HBsAg из плазмы крови больных представлены в таблице 3.

Образец	Содержание вирусных частиц гепатита В после контакта с гемосорбентом			
	ДНК вируса гепатита В, копий/мл	поверхностный антиген вирусного гепатита В HBsAg, мМЕ/мл		
инфицирован ная плазма	$40,3x10^{3}$	1,346		
УС	$33,8x10^3$	0,730		
УС-Ф-ПА	$4,55 \times 10^3$	0,424		

Таблица 3 - Результаты стендовых медицинских испытаний

В плазме крови здорового человека отсутствуют ДНК вируса гепатита В и поверхностный антиген гепатита В HBsAg. Эффективность сорбции

полученного образца УС-Ф-ПА превышает свойства исходного углеродного гемосорбента УС по отношению к вирусным частицам гепатита В: заметно снижается количество копий ДНК вируса гепатита В от 33,8х10³ копий/мл до 4,55х10³ копий/мл, а также уменьшается концентрация поверхностного антигена вируса гепатита В HBsAg с – 1,346 мМе/мл до 0,424 мМе/мл. Высокую способность образца УС-Ф-ПА по отношению к поверхностному антигену вируса гепатита В можно объяснить проявлением взаимодействия антигена HBsAg с полиальбумином, иммобилизованным на поверхности фторуглеродного гемосорбента по рецепторному механизму.

Исходный углеродный гемосорбент УС имеет развитую мезопористую структуру и гидрофобную поверхность. Проявление его сорбционных свойств по отношению к поверхностному антигену вируса гепатита В можно объяснить проявлением его физической сорбции в поры углеродного материала с образованием полислоев и ассоциатов. При этом немаловажную роль играет ориентация молекул белковой оболочки вируса относительно поверхности сорбента. Известно, что в указанных условиях белковая оболочка антигена HBsAg ориентирована относительно углеродной поверхности преимущественно гидрофобными участками [3].

Уменьшение содержания копий ДНК вируса гепатита в плазме крови больного после контакта с гемосорбентом УС-Ф-ПА можно объяснить их взаимодействием с поверхностным антигеном HBsAg, расположенным на поверхности вирусных частиц. Внутри этих частиц находятся вирусные ДНК. Вероятнее всего, что с помощью рецептора антигена HBsAg на полиальбумин сорбируется целая вирусная клетка, содержащая ДНК вируса гепатита В.

Таким образом, биоспецифический сорбент, «настроенный» на извлечение вирусных частиц гепатита В (поверхностный антиген гепатита В, ДНК вируса гепатита В) с помощью модифицирования углеродного гемосорбента фтором из жидкой фазы с последующим его замещением на

аминогруппы и иммобилизацией полиальбумином (модифицированный глутаровым альдегидом человеческий сывороточный альбумин) может найти широкое применение в сорбционной терапии, протеомике, медицинской диагностике, биотехнологии и др.

Антибактериальные свойства сорбентов исследовали в Центральной научно-исследовательской лаборатории ОмГМУ под руководством д.м.н., профессора Долгих В.Т. по отношению к патогенным и условно патогенным микроорганизмам: Staphylococcus aureus, Pseudomonas aeroginosa, Klebsiella pneumoniae, Escherichia coli, Streptococcus agalactiae, а также к их смесям: смесь № 1 – Staphylococcus aureus и Escherichia coli; смесь № 2 – Staphylococcus aureus и Pseudomonas aeruginosa. На основании результатов исследований проведенных показана возможность повышения антибактериальных свойств гранулированных углеродных сорбентов по отношению к патогенной и условно патогенной микрофлоре. Модификация углеродного сорбента ПВП позволяет получить полимермодифицированный образец, обладающий антибактериальными свойствами пролонгированного действия по отношению к широкому спектру микроорганизмов (E. coli, St. aureus, Ps. aeruginosa) и к смеси их культур. Особенно показательным является действие модифицированного образца УС-ПВП в отношении бактерий Ps. aeruginosa, для подавления роста которых все исследуемые антибиотики оказались не эффективны (рис. 8).

Повышение антибактериальных свойств модифицированного сорбента УС-ПВП можно объяснить введением в его состав поливинилпирролидона, который на 5-15% усиливает его антибактериальные свойства [3]. Антибактериальные свойства ПВП обусловлены его строением и наличием в структуре лактамного кольца: основное взаимодействие бактериальных клеток происходит с атомом азота пирролидоновых циклов ПВП. Благодаря наличию гидрофобной полимерной цепи и гидрофильных карбонильных групп в


б)

244

6ч

Рис. 8 - Результаты исследования антибактериальных свойств образцов по отношению к смеси культур E. coli и St. aureus (a) и Ps. aeruginosa и St. aureus (б)

структуре ПВП возможно физическое связывание бактериальных клеток с полимерной матрицей (адгезия).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В Центре новых химических технологий ИК СО РАН разработаны основы технологии получения гранулированных, формованных, модифицированных углеродных сорбентов.

Впервые разработаны способы химического модифицирования углеродных гемо- и энтеросорбентов, позволяющие повысить их

эффективность. Использование комплекса физико-химических методов позволяет изучить процесс модифицирования углеродных сорбентов и оптимизировать основные параметры, описать характеристики и свойства материалы. Выбранные направления модифицирования углеродной получить широкий спектр эффективных поверхности позволяют специфических углеродных материалов медицинского назначения нового поколения.

Литература

1. Долгих В.Т., Лихолобов В.А., Пьянова Л.Г., Бакланова О.Н., Лавренов А.В., Долгих Т.И., Баринов С.В., Седанова А.В. Углеродные сорбенты: технология получения и применения их в медицинской практике. Монография, Издательство ИП Макшеевой Е.А.. 2018. 156 с. ISBN 9785950088766.

Дорожкин В.А., Герунова Л.К., Пьянова Л.Г., Лихолобов В.А., Герунов Т.В., Воронцова А.А., Шитиков В.В. Фармакокоррекция иммунотоксического действия пестицидов. Монография, Издательский дом "Научная библиотека". 2018. 200 с. ISBN 9785604089668.

3. Баринов С.В., Герунова Л.К., Тирская Ю.И., Пьянова Л.Г., Бакланова О.Н., Лихолобов В.А. Разработка углеродных сорбентов и перспективы их применения в акушерской практике. Монография, ИП Макшеевой Е.А.. 2015. 132 с. ISBN 9785904154837.

4. Раздьяконова Г.И., Пьянова Л.Г., Суровикин Ю.В., Лихолобов В.А. Свойства и методы анализа углеродных материалов. Монография, ОмГТУ. 2014. 176 с. ISBN 9785814919083.

5. Беляков Н.А. Энтеросорбция / Н.А. Беляков. – Л.: Центр сорбционных технологий, 1991. – 301с.

6. Лейкин Ю.А. Физико-химические основы синтеза полимерных сорбентов: учебное пособие для вузов по специальности "Химическая технология высокомолекулярных соединений" / Ю.А. Лейкин. – М.:БИНОМ. Лаборатория знаний, 2011. – 413 с.

 Эфферентная терапия (в комплексном лечении внутренних болезней) / под ред. А.Л. Костюченко. – М.: Фолиант, 2003.- 432 с.

 Рачковская Л.Н. Углеродминеральные сорбенты в медицине // Новосибирск: СО РАСХН, 1996. - 231 с.

 Канычев А.В. Вульнеросорбция / А.В. Канычев, Б.В. Шашков. // Энтеросорбция. – Л.: Медицина, 1991.- С.281-297.

 Фенелонов В.Б. Пористый углерод: / В.Б. Фенелонов. - Новосибирск, 1995. -518с.

 Печковская К.А. Сажа как усилитель каучука / К.А. Печковская. – М.: Химия, 1968. – 216с.

12. Бакалинская О.Н. Получение углеродных сорбентов с биоспецифической активностью / О.Н. Бакалинская, Н.В. Коваль, Н.Т. Картель // Эфферентная терапия. - 2003. - Т. 9. №2. - С. 16 — 22.

Горчаков В.Д. Селективные гемосорбенты / В. Д. Горчаков, В.И. Сергиенко,
 В.Г. Владимирова. - М. : Медицина, 1989. 224 с.

 Коваленко Г.А. Методы получения биоспецифических гемосорбентов / Г.А. Коваленко // Химико-фармацевтический журнал. - 1998. - № 3. - С. 36 — 40.

15. Лисичкин Г.В. Химия привитых поверхностных соединений / Г.В. Лисичкин. - М.: Физматлит, 2003. - 592 с.

ГЛАВА 8

ВЛИЯНИЕ ОТДЕЛЬНЫХ ФАКТОРОВ НА КАЧЕСТВО УГЛЕРОДНОГО ХИМИЧЕСКОГО ПОГЛОТИТЕЛЯ АММИАКА И СЕРОВОДОРОДА МАРКИ «КУПРАМИТ»

Е.А. Фарберова, А.Н. Цуканова, Н.В. Лимонов, Б.А. Дубовик

Пермский национальный исследвательский университет, А «Сорбент, ООО «Зелинский Групп», Пермь

1 Общие представления о химических поглотителях

Современные темпы развития химической, фармацевтической, сельскохозяйственной промышленности в совокупности с экологическим законодательством диктуют высокие требования к очистке воздуха от выбросов вредных и отравляющих веществ (ОВ). В связи с этим в настоящее развивается применение время интенсивно различных углеродных сорбентов. С помощью таких сорбентов решается множество задач в газодобывающей и газоперерабатывающей промышленности, медицине, энергетике, питьевом водоснабжении, очистке сточных вод и т. д.

Широкий спектр технологий углеадсорбционной очистки воздуха включает в себя очистку от аммиака, серосодержащих соединений (гидрида и диоксида серы, сероуглерода), хлора, органических соединений. В целом процессы санитарной очистки можно классифицировать по трем основным направлениям: обессеривание газов, улавливание радиоактивных газов, сорбция вредных и дурнопахнущих веществ. Для реализации указанных процессов санитарной очистки воздуха широко распространено применение активированных углей (АУ), а также химических поглотителей на угольной основе [1].

Получение углеродных хемосорбентов предполагает использование активированных углей в качестве носителей, на которых осаждают растворимые соли или коллоидные растворы с последующим закреплением

их на поверхности. Необходимость использования носителя имеет несколько причин: предотвращение спекания химпоглотителя и повышение термической стабильности [2]. Использование носителя играет важную роль для обеспечения устойчивости поглотителя к отравлению и способствует повышению избирательности. Носитель уменьшает плотность активной фазы и увеличивает экономичность, поскольку разбавляет дорогостоящие активные компоненты. Носитель позволяет придать поглотителю форму, делающую его механически прочным, и удобным в применении.

Очистка воздуха от вредных и отравляющих веществ с использованием химпоглотителей осуществляется благодаря их взаимодействию с активной химической добавкой, закрепленной на поверхности носителя. В этом случае на поверхности адсорбента образуются новые прочные химические соединения [3, 4]. В качестве пористой основы помимо активированных углей возможно также использование силикагеля, алюмосиликатов, пористых металлов, полимеров, композиционных материалов [5].

Ключевыми характеристиками углеродных носителей, обуславливающих поглощающую способность химических поглотителей, являются: распределение пор по размерам, объем микро-, мезо- и макропор, удельная площадь поверхности и электронно-обменные свойства, такие как заряд поверхности, электронно-донорная способность поверхности и природа активных центров [6].

Величина поверхности носителя имеет большое значение при его пропитке растворами активных химических компонентов. В таких случаях предпочтительными являются носители с меньшей удельной поверхностью и с порами большего диаметра, так как для сорбентов с высоким значением удельной площади поверхности пор при нанесении активных компонентов возможно блокирование сорбционных пор.

Частицы носителя могут иметь разнообразную форму. Изменение формы частиц иногда требуется для увеличения площади контакта между

газом и твердым телом или газом и жидкостью, или для уменьшения перепада давлений при работе системы [7].

Химические поглотители можно классифицировать по их химической функции в процессах поглощения и нейтрализации ОВ, либо по характеру вспомогательных веществ и материалов, входящих в состав. Дубининым М.М. [8] предложено классифицировать химические поглотители по типам химических реакций, присущих им:

 Основные (щелочные) химические поглотители, предназначаемые для поглощения кислых OB, таких как диоксид углерода, диоксид серы, галогеноводороды и т. п.

 Кислые химические поглотители, предназначаемые для поглощения основных OB, таких как аммиак, органические производные аммиака и т. п.

3. Окислительные химические поглотители, предназначаемые для К поглошения легко окисляющихся OB. группе окислительных хемосорбентов относятся соли марганцевой, марганцовистой и хлорноватистой кислот, перекиси щелочных и щелочноземельных металлов, некоторые надкислоты и их соли.

4. Конденсирующие химические поглотители, основной функцией которых является комплексообразование. Конденсирующие хемосорбенты непосредственно присоединяют к себе при сорбции молекулы сорбируемых газов или паров, образуя сложные молекулярные и комплексные соединения [9].

Окислительная функция химпоглотителей может проявляться одновременно либо с функцией основания, либо с функцией кислоты. Образование комплексов на поверхности химпоглотителей при поглощении ОВ может иметь место как в щелочной, так и в кислой средах.

По числу ОВ, которые могут быть поглощены тем или иным химическим поглотителем, можно их разделить на:

1.Универсальные химические поглотители.

2.Специфичные химические поглотители, предназначаемые для поглощения только одного OB.

Химические поглотители можно разделить на два основных типа:

1. Массивные химические поглотители, состоящие из химически активных веществ в виде сложных твердых тел, структура и форма которых сохраняется на основе цементации составных частей.

 Химические поглотители, активная часть которых наносится на активную или неактивную, но уже готовую пористую основу [<u>5</u>].

К наиболее известным в настоящее время и широко используемым в средствах индивидуальной и коллективной защиты органов дыхания относятся химпоглотители на основе активированных углей, такие как поглотитель аммиака и сероводорода «Купрамит», поглотитель паров ртути «ХПР», универсальные поглотители широкого спектра поглощения вредных и отравляющих веществ «АВЕК» и др. [10, 11].

Поглощение вредных веществ из газо- или паровоздушного потока классифицируется по трём типам химических реакций:

1. Присоединение, гидролиз и последующая нейтрализация продуктов разложения в щелочной среде, например, связывание гидроксидами щелочных и щелочноземельных металлов галогенов (F₂, Cl₂, Br₂), галогеноводородов (HF, HCl) и ангидридов кислот (SO₂, NO₂).

 Окисление оксидами или солями тяжелых металлов и др. окислителями и химическое связывание продуктов окисления, например:

 $\begin{aligned} & \text{Cu}(\text{MnO}_4)_2 + 3\text{SO}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CuSO}_4 \\ & 2\text{FeCl}_3 + \text{Hg} \rightarrow \text{HgCl}_2 + 2\text{FeCl}_2. \end{aligned}$

3. Комплексообразование:

 $\operatorname{ZnSO}_4 + 4\operatorname{NH}_3 \rightarrow [\operatorname{Zn}(\operatorname{NH}_3)_4]\operatorname{SO}_4.$

В табл. 1 представлены широко распространенные на сегодняшний день пористые сорбенты, используемые в средствах индивидуальной и коллективной защиты органов дыхания [11].

Таблица 1 – Характеристика сорбентов, используемых в противогазовых средствах индивидуальной и коллективной защиты

Вредные или отравляющие вещества	Сорбент	Активная химическая добавка	Принцип поглощения
Органические пары (бензол и его гомологи, керосин, ацетон, галоидоорганические соединения, нитросоединения бензола и его гомологов, эфиры, спирты, кетоны, анилин, тетраэтилсвинец, сероуглерод), фосфор- и хлорорганические ядохимикаты	Активированный уголь (АУ)	Нет	Физическая сорбция
Кислые газы и пары (Cl ₂ , F ₂ , Br ₂ , CS ₂ , CNCl, SO ₂ , H ₂ S, HCN, HCl, COCl ₂), фосфор- и хлорорганические ядохимикаты	Универсальный поглотитель	CrO ₃ , CuO, Ag ₂ O, Na ₂ CO ₃ на AУ	 SO₂ – каталитическое окисление и последующее связывание; H₂S – окисление до серы и образование сульфида меди; HCN – гидролиз на Ag и Cu и комплексообразование; HCl и COCl₂ – связывание содой; фосфор- и хлорорганические ядохимикаты – гидролиз
Кислые газы и пары, органические пары, фосфор- и хлорорганические ядохимикаты	Катализатор К-5М	CrO ₃ , CuO, Ag ₂ O на AУ	Каталитические хемосорбционные процессы
Сероводород, аммиак	Купрамит	CuSO ₄ на АУ	H ₂ S – образование серы и сульфида меди, NH ₃ – комплексообразование

Аммиак, амин	ХПА-Н	NiCl ₂ на АУ	Комплексообразование
Пары ртути,	ХПР	FeCl ₃ на АУ	Гидролиз хлорида железа
ртутьсодержащие			с последующим
соединения			связыванием ртути в виде
			хлоридных комплексов
Оксид углерода (II)	Гопкалит	$MnO_2 + CuO$	Каталитическое
			окисление оксида
			углерода
Кислые газы и пары,	Трехслойная	CuSO ₄ на AУ	H ₂ S – образование серы и
оксид этилена, аммиак,	шихта: купрамит,	осушитель,	сульфида меди,
оксид углерода (II),	осушитель,	$MnO_2 + CuO$	NH3 -
органические пары, пары	гопкалит		комплексообразование,
ртути, оксид азота,			поглощение паров воды,
фосфор- и			каталитическое
хлорорганические			окисление оксида
ядохимикаты,			углерода
ядохимикаты на основе			
этилмеркурохлорида			

2 Химический поглотитель аммиака и сероводорода «Купрамит»

На сегодняшний день к числу приоритетных задач относится очистка воздуха и защита органов дыхания человека от аммиака и сероводорода в сельском хозяйстве (животноводческие комплексы), химической отрасли (синтез аммиака и других химических веществ) и на очистных сооружениях водоканалов [10, 12, 13].

В монографии А. Мельникова «Основы хемосорбции» [14] 1938 года описаны химические поглотители (ХП) различного назначения, полученные на твёрдых носителях. Показана высокая восстановительная способность сероводорода и его кислотные свойства, что послужило основанием для выбора активных компонентов при создании ХП сероводорода: щелочи, карбонаты щелочных металлов, различные окислители. Аммиак обладает ярко выраженными основными свойствами, а также способностью образовывать комплексные соединения с солями d-элементов (Cu, Zn, Ni и т.п.).

Химический поглотитель «Купрамит» разработан Перротом, Джэбликом и Фильнером ещё в 1919 году и представлял собой пемзу,

содержащую в порах сухой сульфат меди (II). До разработки рецептуры «Купрамита», Перрот, Джэблик и Фильнер проводили исследования различных химических соединений, способных связывать аммиак, а так же разрабатывали методы получения поглотителей аммиака. Наибольшую активность по поглощению аммиака показали соли тяжёлых металлов и сильных кислот (хлорид кобальта, сульфат меди). Несколько менее активными оказались сульфаты железа, никеля, алюминия и соли цинка. В качестве носителя авторы использовали пемзу с основным размером частиц 1,5-2,7 мм. Эту фракцию смешивали с сухой солью в соотношении 60:40 и прибавляли воду, которая покрывала смесь. Композиция нагревалась до кипения воды, которая затем удалялась выпариванием. Процесс продолжался до кристаллизации соли. Смысл такого способа осаждения соли на поверхности пемзы заключался в получении более мелких кристаллов соли, а, следовательно, и наиболее развитой поверхности хемосорбента. Лучшие хемосорбционные свойства в этих экспериментах показали образцы ХП с добавкой сульфата меди (II).

Позднее в качестве носителей начали использовать активированные угли с развитой системой пор, а для нанесения активных компонентов на их поверхность стали применять более экономичный и эффективный метод импрегнирования пропиточными растворами активных компонентов.

Исследования [15] влияния используемой химической добавки на сорбционную способность углеродного поглотителя по отношению к аммиаку показали, что наибольшую динамическую емкость по аммиаку имели образцы поглотителей, содержащих добавки солей кобальта, меди и цинка (CoCl₂, CuCl₂, CuSO₄, ZnSO₄, ZnCl₂). Однако наиболее прочные комплексы с аммиаком при высокой эффективности связывания образует именно сульфат меди (II), что ранее было показано Перротом и др. для поглотителя на пемзе, и именно эта добавка обеспечивает хемосорбционные свойства поглотителя на основе активированного угля по сероводороду.

Наиболее простым и эффективным с точки зрения обеспечения сорбционных свойств методом получения импрегнированных сорбентов является пропитка пористых носителей растворами солей с последующим удалением растворителя. Сегодня поглотитель «Купрамит» представляет собой импрегнированный сульфатом меди (II) гранулированный активированный уголь (ГАУ) с развитой пористой структурой.

Хемосорбционные свойства поглотителя по отношению к аммиаку и сероводороду обеспечивает сульфат меди (II). Катион меди (II) является эффективным комплексообразователем при взаимодействии с аммиаком [15, 16]. Поглощение аммиака из газо-воздушной смеси происходит благодаря его хемосорбционному взаимодействию с сульфатом меди (II) на поверхности пористой матрицы, при этом образуются координационные соединения состава [Cu(NH₃)₄]²⁺:

$CuSO_4 + 4NH_3 \rightarrow [Cu(NH_3)_4]SO_4$

В действительности реакция протекает сложнее. В зависимости от наличия или отсутствия воды в ходе реакции может образовываться ряд комплексных соединений меди с координационными числами от 4 до 6. В присутствии воды, как правило, происходит образование комплексной соли с координационным числом 4. Безводные соли эффективней взаимодействуют с аммиаком, чем кристаллогидраты. Безводный сульфат меди взаимодействует с аммиаком по реакции:

$CuSO_4 + 6NH_3 \rightarrow [Cu(NH_3)_6]SO_4$

Механизм поглощения сероводорода имеет иной характер. На поверхности активированного угля благодаря кислороду, содержащемуся в газо-воздушном потоке, происходит окисление сероводорода до серы и воды [15, 17]:

$$\mathrm{H_2S} + \frac{1}{2}\mathrm{O_2} \rightarrow \mathrm{S} + \mathrm{H_2O}$$

Фиксация серы происходит в мезопорах активированного угля, однако данный процесс протекает с низкой скоростью. Увеличение скорости данного процесса происходит благодаря каталитической добавке, роль которой в поглотителе «Купрамит» выполняет CuSO₄ [18]. Кроме того, сульфат меди (II) может связывать сероводород в сульфид меди (II):

$CuSO_4 + H_2S \rightarrow CuS + H_2SO_4$

Метод производства «Купрамита» основан на пропитке гранулированного активированного угля водным раствором с сульфата меди (II) с заданной концентрацией. Для введения необходимого содержания добавки в поглотитель пропитку ведут горячим концентрированным пропиточным раствором соли. Заключительной стадией синтеза импрегнированного сорбента является удаление растворителя – воды.

На поверхности активированного угля при пропитке образуется две формы активной добавки соединений меди (II) – водорастворимая форма, которая является активной по отношению к аммиаку, и кислоторастворимая форма, связанная с поверхностью активированного угля.

Величина сорбции ОВ импрегнированным сорбентом возрастает пропорционально увеличению содержания активной формы добавки до определенной степени и зависит, прежде всего, от силы ион-дипольного взаимодействия в растворе соли [19].

В углеродном каркасе активированного угля присутствуют атомы, химически связанные с углеродом: водород – до 1 % масс., азот – до 0,5 % масс., кислород – зачастую более 5 % масс. На свойства поверхности активированного угля и его сорбционную способность существенно влияют поверхностные функциональные группы основного и кислотного характера [3]. В ряде работ отмечено, что основные свойства поверхности активированного угля связаны с наличием поверхностных хинонных, бензпиреновых, хроменовых структур с расположением положительного карбония. Кислотные группы заряда на ионе на поверхности

активированного угля представлены в виде метоксильных, карбоксильных, фенольных и др. группировок.

При пропитке активированного угля раствором сульфата меди часть CuSO₄, по-видимому, химически связывается с поверхностными кислородсодержащими функциональными группами основного характера. Основная часть размещается на поверхности гранул активированного угля в виде кристаллитов соединений меди (II) различного размера. При этом связанная форма сульфата меди не взаимодействует с аммиаком, и является балластом в химпоглотителе.

Активированный уголь может содержать на поверхности кислородсодержащие функциональные группы основного характера в количестве до 1,2 ммоль-экв./г, а содержание групп кислотного характера составляет примерно 0,45 ммоль-экв./г [3]. «Купрамит», как правило, содержит в своем составе 3-5 % связанной формы сернокислой меди, что составляет 0,9-1,5 ммоль-экв./г. Такое содержание связанной химической добавки соответствует содержанию функциональных групп основного характера на поверхности активированного угля – носителя.

3 Способы приготовления пропиточного раствора сульфата меди для получения химического поглотителя аммиака и сероводорода

Традиционно химический поглотитель аммиака и сероводорода получают путем пропитки активированного угля раствором сульфата меди (II), приготовленного путем растворения соли в воде с температурой не менее 70-80 ℃.

В процессе импрегнирования активированного угля горячим концентрированным раствором сульфата меди (II) происходит кристаллизация соли на поверхности носителя. Размеры образующихся кристаллитов зависят от многих факторов: концентрации пропиточного

раствора, кислотности готового раствора, содержания примесей, характера поверхности носителя и его пористости [20].

Использование концентрированных растворов при высоких температурах зачастую не позволяет равномерно нанести добавку на поверхность активированного угля, т. к. большая часть соли на поверхности гранул находится в виде кристаллитов крупных размеров. Применение иных способов приготовления пропиточного раствора, отличных от традиционного, позволяет изменять свойства активной добавки в поглотителе. Одним из альтернативных вариантов является растворение соли в воде путём воздействия ультразвуковых колебаний с сопутствующим нагревом раствора до температуры 80-90 °С.

При воздействии ультразвука высокой эффективности на жидкофазные системы в жидкости возникает ряд явлений, одним из которых является кавитация [21]. Проходя через жидкость, акустические колебания индуцируют возникновения чередующихся областей сжатия и разряжения. В области разрежения возникает отрицательное давление, и при высокой энергии ультразвуковой волны происходит разрыв жидкости с образованием в ее объеме парогазовых кавитационных пузырьков. В течение некоторого времени размер пузырька колеблется, после чего за счет высокой разности между гидростатическим давлением жидкости и давлением внутри полости пузырька жидкость устремляется к центру пузырька и происходит его схлопывание, иначе говоря – коллапс. При коллапсе кавитационного пузырька в его центральной области образуется так называемая «горячая зона» с локальной температурой около 5000 К и давлением до 1000 атм. Таким образом, основное положении теории «горячей зоны» заключается в том, что при ультразвуковом воздействии происходит концентрирование малых объемах среды, акустической энергии в что приводит в возникновению высоких локальных плотностей энергии преимущественно в

тепловой форме и инициирует протекания сонохимической (звуковой) реакции.

Проведены исследования [22] кинетики процесса кристаллизации сульфата меди (II) из водных растворов с концентрацией 2,19 моль/дм³, полученных традиционным термическим и ультразвуковым методами. Ультразвуковым методом раствор готовили с помощью ультразвукового технологического аппарата серии «Волна» УЗТА-0,8/22-ОМУ при частоте УЗ-колебаний 22 кГц и интенсивности УЗ-излучения 3,5 Вт/см² до полного растворения соли в воде. Приготовленные горячие растворы сульфата меди охлаждали до температуры 25 °C со скоростью 2°C в минуту. При понижении температуры на 10 °C с помощью зондовой системы «РVМ Lasentec V819» проводили анализ размера частиц в растворе с фиксацией изображений на снимках. Данная система позволила определить линейные размеры, форму, количественный фракционный состав, среднечисловой размер кристаллов (табл. 2).

Таблица 2 – Среднечисловой размер и количество регистрируемых частиц сульфата меди (II) в водных растворах с температурой 25 °C, приготовленных различными методами

Metor inducatoria	Среднечисло	овой размер	Количество		
пропитонного растрора	част	гиц	регистрируемых частиц		
пропиточного раствора	МКМ	% изм.	шт/измерение	% изм.	
ТО	67,64	-	395,88	-	
УЗ	61,56	-9,0	558,99	+41,2	

Начало процесса кристаллизации сульфата меди (II) происходит при охлаждении растворов в температурном интервале от 50°С до 40°С независимо от метода приготовления раствора. При охлаждении до температуры 25 °С раствора сульфата меди, приготовленного под воздействием ультразвуковых колебаний, происходит формирование кристаллов соли меньшего размера, нежели при охлаждении раствора, приготовленного традиционным термическим методом, при этом количество

частиц существенно выше. Среднечисловой размер кристаллов составляет примерно 62 мкм, что на 9 % ниже среднечислового размера кристаллов ТОраствора, при этом существенно увеличивается количество регистрируемых частиц – примерно на 40 %. Такое уменьшение размеров частиц и увеличение их количества можно объяснить повышением скорости формирования центров кристаллизации и диспергированием растущих кристаллов [3, 23, 24].

Исследованы образцы химического поглотителя «Купрамит», полученные с использованием пропиточных растворов, приготовленных различными методами. В качестве пористой матрицы использовали ГАУ серии АГ с суммарным объемом пор по воде 0,83 см³/г, прочностью 86 % и размером гранул 1,0-1,5 мм. Образцы поглотителя получали путем пропитки раствором сульфата меди (II) с концентрацией 2,3 моль/дм³, термообработку образцов проводили в сушильном шкафу при температуре 160 °C. Характеристики исследуемых образцов поглотителя представлены в табл. 3.

Таблица 3 – Влияние способа приготовления раствора сульфата меди (II) на качественные характеристики поглотителя

Наименование показателя	Результаты испытаний образцов при различных методах приготовления раствора		
	ПГ-ТО	ПГ-УЗ	
Массовая доля связанной сернокислой меди, %	3,4	3,2	
Массовая доля водорастворимой сернокислой меди, %	12,3	14,1	
Доля активной формы сернокислой меди от общего содержания, %	78,3	81,5	
Динамическая емкость по аммиаку, моль/дм ³	0,68	0,95	
Динамическая емкость по сероводороду, моль/дм ³	0,56	0,59	

Примечание: ТО – образец поглотителя, полученный термическим методом приготовления пропиточного раствора, УЗ – ультразвуковым методом.

Применение УЗ-метода приготовления пропиточного раствора при пропитке активированного угля позволяет нанести на углеродную матрицу

большее количество активной меди, и, как следствие, повысить поглощающую способность поглотителя по аммиаку примерно на 40 %.

В случае поглощения сероводорода способ приготовления раствора сульфата меди в меньшей степени оказывает влияние на величину динамической емкости поглотителя.

С использованием сканирующего электронного микроскопа исследовано состояние поверхности образцов поглотителя, на рис. 1a, 1 б представлены микрофотографии поверхности образцов.







б

Рисунок 1 – Микрофотографии поверхности гранул поглотителей при увеличении 10000Х: а – образец ПГ-ТО, б – образец ПГ-УЗ Кристаллиты активной добавки в поглотителе в зависимости от способа приготовления пропиточного раствора имеют различную форму. Для поглотителей, изготовленных ТО-методом, кристаллиты имеют преимущественно игольчатую форму, размер частиц составляет 0,40-6,96 мкм. В поглотителе, изготовленном УЗ-методом, кристаллиты имеют неправильную пластинчатую форму, размер частиц – 0,75-10,60 мкм.

В работе [15] авторами исследована зависимость уровня динамической емкости поглотителя от количества водорастворимой формы сернокислой меди в составе поглотителя. В табл. 4 представлена сравнительная характеристика образцов поглотителя с различным содержанием активной добавки.

Таблица 4 – Характеристики образцов химического поглотителя, полученных импрегнированием активированного угля растворами сульфата меди различных концентраций

How wanted and the second of the		Значение показателя для образца					
паименование показателя	1	2	3	4	5		
Расчетное количество нанесенной сернокислой меди (II), %	23	20	17	14	11		
Массовая доля общей сернокислой меди (II), %	18,3	17,6	16,4	14,9	11,2		
Массовая доля водорастворимой сернокислой меди (II), %	15,4	13,8	12,5	10,2	7,7		
Массовая доля связанной сернокислой меди (II), %	2,9	3,8	3,9	4,7	3,5		
Динамическая емкость по аммиаку, моль/дм ³	0,74	0,81	0,74	0,56	0,45		
Динамическая емкость по сероводороду, моль/дм ³	0,63	0,68	0,65	0,54	0,56		

Рост динамической емкости по аммиаку и сероводороду наблюдается при увеличении содержания водорастворимой формы активной добавки до 13,8 %, а при внесении добавки 15,4 % происходит снижение сорбционной емкости поглотителя.

При импрегнировании активированного угля пропиточным раствором часть ионов Cu²⁺ связывается с поверхностными кислородсодержащими функциональными группами носителя и переходит в связанную форму, не

активную по отношению к аммиаку и сероводороду. Расчетное содержание неактивной формы сернокислой меди (II) может достигать 6 % масс. В исследованных образцах содержание неактивной формы добавки находится в интервале 2,9-4,7 % масс.

Стоит отметить, что значения расчетного и фактически обнаруженного количества нанесенной общей сернокислой меди (II) (табл. 4) указывают на неполное закрепление химической добавки на углеродной матрице при ее нанесении на основу в количестве более 17 %. Процесс изготовления такого поглотителя сопровождается осыпанием закристаллизовавшегося сульфата меди с поверхности гранул носителя. Нанесение на основу химической добавки в меньшем количестве сопровождается меньшими потерями сульфата меди.

4 Применение корреляционного анализа для определения факторов, влияющих на качество поглотителя «Купрамит»

Промышленный способ получения поглотителя «Купрамит» основан на пропитке гранулированных активированных углей водными растворами сернокислой меди заданных концентраций с последующей термической обработкой продукта для удаления избытка влаги. Как правило, активированный уголь пропитывают раствором сульфата меди с концентрацией 320-370 г/дм³ [25]. Таким образом получают поглотитель, содержащий 13-20 % масс. сульфата меди, имеющий прочность 80-85 %.

С помощью метода корреляционного анализа исследована связь между характеристиками поглотителя и параметрами технологического процесса. В качестве влияющих факторов рассмотрены следующие: концентрация пропиточного раствора, температура при сушке пропитанного продукта в топке печи, в камере смешения и температура отходящих газов печи. В качестве зависимых параметров выделены массовая доля водорастворимой сернокислой меди (II) в поглотителе и значения динамической емкости по аммиаку и сероводороду.

Кроме того, проведена оценка влияния состава связующего, используемого при изготовлении активированного угля, на свойства поглотителя. В качестве связующих веществ при производстве ГАУ использовались каменноугольная смола (КУС) и лесохимическая смола (ЛХС) различных производителей. Анализ проведен на основании данных серийного промышленного производства ряда партий поглотителя.

Количественной оценкой силы связи между величинами является коэффициент корреляции, который характеризует силу линейной связи между случайными величинами Х и У и может принимать значения от -1 до 1. При положительном значении коэффициента корреляции росту величины параметра X соответствует рост величины параметра У. При отрицательном значении коэффициента корреляции возрастанию величины Х соответствует уменьшение величины У. Величины Х и У являются коррелированными, если их коэффициент корреляции отличен от нуля. Однако стоит принимать во внимание, что только по уровню корреляционных коэффициентов нельзя судить о достоверности линейной зависимости между признаками. Достоверность связи зависит от числа степеней свободы k = n - 2, где n - 2число коррелируемых пар показателей Х и Ү. Чем выше значение п, тем выше достоверность связи при одном и том же значении корреляционного коэффициента. Для подтверждения значимости вычисляемых коэффициентов корреляции необходимо проверять гипотезу о значимости выборочного коэффициента корреляции. В случае, когда гипотеза о равенстве нулю генерального коэффициента корреляции будет отвергнута, то выборочный коэффициент корреляции является значимым, а величины Х и Ү коррелированы, и напротив, если гипотеза принята, то выборочный коэффициент корреляции незначим, а величины Х и У некоррелированы.

Для оценки значений коэффициентов корреляции применяют следующие критерии: абсолютные значения от 0,1 до 0,3 включительно описывают слабую степень связи между величинами, от 0,3 до 0,5

включительно – умеренную, от 0,5 до 0,7 включительно – заметную, от 0,7 до 0,9 включительно – высокую, свыше 0,9 – очень высокую [26].

Коэффициент корреляции *r*_{xy} вычисляют следующим образом:

$$r_{xy} = \frac{n \sum xy - \sum x \sum y}{\sqrt{[n \sum x^2 - (\sum x)^2] \cdot [n \sum y^2 - (\sum y)^2]}},$$

где х – значение факторного эксперимента;

у- значение результативного признака;

n – число пар данных.

В табл. 5 представлены корреляционные коэффициенты, полученные путем анализа факторов технологического процесса получения химпоглотителя.

Таблица 5 – Зависимость характеристик поглотителя «Купрамит» от технологических параметров производственного процесса

	Значение коэффициента корреляции				
Параметр технологического процесса	Массовая доля водорастворимой сернокислой меди	Динамическая емкость по аммиаку	Динамическа я емкость по сероводороду		
Концентрация пропиточного раствора	0,46	0,23	0,44		
Температура сушки	-0,44	-0,47	-0,53		
Доля КУС в связующем при изготовлении АУ	-0,29	-0,40	-0,29		
Доля ЛХС в связующем при изготовлении АУ	0,23	0,51	0,41		

Согласно табл. 5 характеристики поглотителя имеют положительную корреляционную зависимость от концентрации пропиточного раствора, т.е. увеличение концентрации раствора приводит к нанесению большего количества активной формы сернокислой меди, и, как следствие, поглотитель имеет более высокие динамические характеристики по аммиаку и сероводороду. Зависимость массовой доли водорастворимой сернокислой меди и динамической емкости по сероводороду от концентрации

пропиточного раствора характеризуется умеренной степенью связи, для динамической емкости по аммиаку – слабой.

Зависимость характеристик поглотителя от параметров процесса термообработки, напротив, имеет отрицательный характер. Значение коэффициента корреляции указывает на умеренную степень связи между количеством нанесенного сульфата меди И температурой сушки. Предполагается, что кристаллы сульфата меди вытесняются из пористой структуры сорбента на его поверхность при попадании в область высоких температур, что приводит к осыпанию активной добавки с поверхности гранул. Степень связи между динамической емкостью по аммиаку и температурой сушки характеризуется как умеренная, связь между динамической емкостью по сероводороду и температурой сушки – заметная.

Одной из причин, влияющей на динамическую емкость поглотителя, может быть состав дымовых газов, образующихся при сжигании природного газа в топке печи. Поскольку уровень кислорода в воздухе может находиться в пределе 16-21 %, то горение метана (95 % об. в составе природного газа) при высоком уровне кислорода в воздухе будет происходить по следующему уравнению:

$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O_2$$

В случае недостатка кислорода при сгорании метана образуется монооксид углерода:

$$2CH_4 + O_2 \rightarrow CO + 2H_2O.$$

При контакте монооксида углерода с поверхностью поглотителя при высокой температуре происходит восстановление Cu²⁺ в составе химической добавки до Cu⁺ или металлической меди, что может являться причиной снижения уровня динамической емкости готового продукта.

На эффективность поглотителя (табл. 5) существенно влияет сырье, используемое для изготовления активированного угля – основы поглотителя. Так, повышение доли ЛХС в составе композиционного связующего

позволяет получить поглотитель с более высокими динамическими характеристиками, как по аммиаку, так и по сероводороду. Увеличение доли КУС в составе угольно-смоляной композиции при получении активированного угля приводит к обратному эффекту. Использование различных видов сырья в качестве связующего вносит существенный вклад в формирование пористой структуры активированного угля – основы, и, как следствие, влияет на динамическую емкость получаемого химического поглотителя.

С помощью корреляционного метода анализа установлена связь между параметрами пористой структуры ГАУ и количеством КУС в составе композиционного связующего. Результаты анализа представлены в табл. 6

Таблица 6 – Влияние количества КУС в составе композиционного связующего на параметры пористой структуры активированного угля

Параметр, зависимый от доли КУС в связующем	Коэффициенты корреляции
Суммарный объем пор по воде АУ	0,45
Предельный объем сорбционного пространства АУ	-0,60
Объем макропор АУ	0,84
Объем мезопор АУ	-0,15
Объем микропор АУ	-0,68

Увеличение доли КУС в композиционном связующем приводит к росту суммарного объема пор и доли макропор в АУ, к уменьшению объема адсорбционного пространства, в частности к существенному снижению объема микропор в активированном угле.

С помощью описанного метода определена степень влияния параметров пористой структуры основы на свойства химпоглотителя. В табл. 7 представлены коэффициенты корреляции, описывающие зависимость характеристик поглотителя от характеристик пористой структуры ГАУ.

Таблица 7 – Коэффициенты корреляции, описывающие зависимость характеристик поглотителя от характеристик пористой структуры ГАУ

	Значение коэффициента корреляции					
Параметры пористой структуры	для характеристик поглотителя					
активированного угля и	Массовая доля	Динамическая	Динамическая			
характеристики поглотителя	водорастворимой	емкость по	емкость по			
	сернокислой меди	аммиаку	сероводороду			
Удельная площадь поверхности по методу БЭТ	0,72	0,86	0,42			
Площадь поверхности микропор	0,79	0,84	0,36			
Объем микропор	0,79	0,85	0,37			
Объем мезопор	-0,83	-0,93	-0,66			
Объем макропор	-0,87	-0,90	-0,44			

Динамическая емкость поглотителя по аммиаку и доля активной добавки возрастает с увеличением в активированном угле удельной площади поверхности по БЭТ, площади поверхности микропор и объема микропор при одновременном уменьшении объема мезо- и макропор активированного угля.

Исследования, проведённые с помощью метода корреляционного анализа факторов, влияющих на свойства химического поглотителя, показали, что качество поглотителя существенно зависит от параметров технологического процесса получения поглотителя, видов сырьевых компонентов, используемых при производстве ГАУ, и параметров пористой структуры основы.

5 Свойства активированного угля и их влияние на качество химического поглотителя аммиака и сероводорода

В связи с дефицитом лесохимических смол на рынке, в настоящее время производство активированных углей предполагает использование каменноугольной смолы различных производителей в качестве связующего вещества. Постоянным в производстве гранулированных активированных

углей остается состав угольной пыли: обогащенный каменный уголь и полукокс в соотношении 3:1, соответственно.

Проведены исследования параметров пористой структуры активированных углей, полученных с использованием в качестве связующего 100 % каменноугольной смолы при различном соотношении каменного угля и полукокса в угольной пыли.

Физико-химические характеристики полученных образцов активированного угля представлены в табл.8. Данные показатели являются нормируемыми в производстве ГАУ и служат главным ориентиром для оценки их качества. Также исследованы параметры пористой структуры образцов активированных углей.

Наименование показателя	Норма	Значение показателя для образца активированного угля						
Паименование показателя	порма	АУ.1	АУ.2	АУ.3	АУ.4	АУ.5	АУ.6	
Состав угольной пыли, %: - каменный уголь - полукокс		10)0	7	5 5	5	0 0	
Массовая доля золы, %, не более	-	6,5	7,1	7,4	7,3	8,1	8,9	
Насыпная плотность, г/дм ³	410- 480	459	468	464	443	466	452	
Прочность при истирании, %, не менее	75	92	92	92	91	93	92	
Суммарный объем пор по воде, cm^3/Γ	0,82- 0,98	0,82	0,83	0,83	0,86	0,85	0,89	
Динамическая активность по бензолу, мин, не менее	45	69	67	65	61	63	66	
Удельная площадь поверхности по методу БЭТ, м ² /г	-	938	993	866	882	810	846	
Площадь поверхности микропор, м ² /г	-	1272	1308	1183	1188	1126	1163	
Объем микропор, см ³ /г	-	0,452	0,465	0,421	0,422	0,400	0,413	
Объем мезопор, см ³ /г	-	0,044	0,050	0,067	0,071	0,102	0,113	
Объем макропор, см ³ /г	-	0,320	0,300	0,352	0,368	0,370	0,382	

Таблица 8 – Характеристики образцов активированного угля

Из табл. 8 видно, что использование каменноугольной смолы различных поставщиков и изменение состава угольной пыли не имеет существенного влияния на уровень динамической активности по бензолу. Увеличение доли полукокса в составе угольной пыли приводит к получению активированного угля с более высоким содержанием золы в составе и суммарным объемом пор по воде при том, что скорость активации таких образцов выше.

Увеличение доли полукокса снижает удельную площадь поверхности по БЭТ АУ на 15-20 %, площадь поверхности и объем микропор – на 10-15 %. Объем мезопор и макропор, напротив, существенно возрастает: объем мезопор – более чем в 2,5 раза, объем макропор – на 20-30 %.

Исследованы характеристики образцов химического поглотителя, полученных на основе образцов активированного угля AУ.1-AУ.6. С использованием электронного сканирующего микроскопа исследовано распределение химической добавки в образцах поглотителей данной серии и зафиксированы размеры наиболее крупных и мелких кристаллитов активной химической добавки. Характеристики исследованных образцов представлены в табл. 9.

	Значение показателя для образца поглотителя						
Наименование показателя	ПГ.1	ПГ.2	ПГ.3	ПГ.4	ПГ.5	ПГ.6	
Массовая доля водорастворимой сернокислой меди, %	13,9	13,4	12,8	12,6	12,8	12,3	
Динамическая емкость по аммиаку, моль/дм ³	0,945	0,990	0,923	0,923	0,878	0,833	
Динамическая емкость по сероводороду, моль/дм ³	1,148	1,215	1,193	1,238	1,148	1,035	
Удельная площадь поверхности по методу БЭТ $S_{\text{БЭТ}}$, м ² /г	621	656	570	562	529	585	
Площадь поверхности микропор $S_{_{MH_2}}$ м²/г	827	842	772	763	736	797	
Объем микропор $V_{\text{ми}}$, см ³ /г	0,294	0,299	0,274	0,271	0,262	0,283	

Таблица 9 – Характеристики образцов химического поглотителя и параметры их пористой структуры

Объем мезопор $V_{\text{ме}}$, см ³ /г	0,039	0,037	0,052	0,059	0,074	0,092
Максимальный размер кристаллитов активной добавки на поверхности гранул, мкм	9,51	6,78	10,00	7,30	11,80	12,00
Минимальный размер кристаллитов активной добавки на поверхности гранул, мкм	0,19	0,15	0,55	0,29	0,51	0,21

Примечание: заполнение динамических трубок для анализа динамической емкости поглотителя осуществляли с использованием дозатора «Луч-1» в связи со сменой ручного заполнения на полуавтоматический. Коэффициент повышения уровня динамической емкости по сероводороду составляет 1,8-2,2.

При одинаковых условиях проведения процесса пропитки образцы поглотителей имеют различное содержание водорастворимой сернокислой меди: при увеличении доли полукокса в углеродной пыли на основу наносится меньшее количество активной добавки, при этом отмечена четкая тенденция к увеличению объёма мезопор в образцах поглотителя (табл. 9).

Для всех образцов поглотителя характерно одинаковое снижение удельной площади поверхности по БЭТ, площади поверхности микропор, объема микропор на 30-35 %. Различный характер имеет изменение объема мезопор.

Количество нанесенной активной химической добавки и характеристики динамической ёмкости по аммиаку и сероводороду поглотителя уменьшаются при увеличении суммарного объема пор основы.

Общая тенденция к увеличению массовой доли водорастворимой меди и динамической ёмкости для поглотителя по обоим тест-веществам наблюдается при увеличении удельной площади поверхности по БЭТ, объема и площади поверхности микропор, снижении объема мезо- и макропор активированного угля-носителя.

Активная добавка имеет кристаллиты игольчатой структуры. Наиболее высокий уровень динамической ёмкости по аммиаку имеет образец поглотителя с минимальными размерами кристаллитов сульфата – от 0,15 до 7,1 мкм. Данный факт можно объяснить тем, что уменьшение размеров кристаллов активной добавки способствует повышению площади контакта с

сорбируемыми тест-веществами, тем самым увеличиваются динамические характеристики поглотителя.

На рис. 2 представлена общая тенденция зависимости уровня динамической емкости поглотителя по аммиаку и сероводороду от среднего размера кристаллитов сульфата меди.





добавки: 1 – аммиак; 2 – сероводород

Очевидно, что значения динамической емкости поглотителя по аммиаку и сероводороду зависят от размера кристаллитов активной добавки – с уменьшением среднего размера кристаллитов динамическая ёмкость поглотителя как по аммиаку, так и по сероводороду, увеличивается. Формирование кристаллитов меньшего размера происходит при увеличении доли микропор в активированном угле и, соответственно, уменьшении объема мезопор и макропор. Полученные результаты сопоставимы с результатами корреляционного анализа зависимости динамической ёмкости поглотителя от параметров пористой структуры активированного угля.

Согласно классической термодинамической теории гомогенное зародышеобразование кристаллов в водных растворах является флуктуационным процессом. Скорость процесса определяется

концентрацией критических зародышей в объеме и частотой присоединения к ним частиц кристаллизующегося вещества. В случае приготовления химического поглотителя зародышеобразование кристаллитов соли происходит на инородной подложке (поверхности активированного угля), вследствие чего образующиеся зародыши должны иметь форму шарового сегмента.

Дальнейший рост кристаллитов определяется скоростью диффузии частиц растворенного вещества к поверхности зародышей, на которой происходит образование вторичных зародышей с последующим ростом кристаллитов. При этом реализуется механизм двумерного зародышеобразования, что в итоге приводит к расщеплению кристаллитов.

Гранулометрический состав кристаллитов активного компонента на поверхности поглотителя формируется в результате двух процессов, идущих одновременно: роста кристаллов в пересыщенном растворе и агрегации кристаллов в ходе кристаллизации соли [27].

Поскольку химизм процесса поглощения аммиака связан с комплексообразованием при контакте его с активной добавкой, то величина динамической емкости поглотителя будет напрямую зависеть от физических свойств кристаллитов добавки, формирующихся на углеродной поверхности.

Рентгенофазовый анализ кристаллической составляющей активного компонента на поверхности носителя показал, что основной состав кристаллической фазы во всех образцах данной серии представлен в виде $Cu_3^{+2}SO_4(OH)_4$ (структура минерала «Antlerite», пространственная группа Pnam). Параметры кристаллической решетки: a: 8,250 Å, b: 12,010 Å, c: 6,040 Å, α : 90°, β : 90°, γ : 90°.

Определен элементный состав кристаллитов активной добавки. Содержание элементов в образцах поглотителя, выраженное в атомных процентах, приведено в табл. 10.

Таблица 10 – Основной элементный состав кристаллитов активной добавки в

		Содержание элемента, ат. %				
Элемент		среднее фактическое для	теоретическое для кристаллической			
		образцов серии ХП	фазы Cu ₃ SO ₄ (OH) ₄			
	Cu	25,8±5,9	27,1			
	S	8,5±1,2	8,5			
	0	63,7 <u>±</u> 8,1	62,1			

образцах поглотителя ХП-1-ХП-6

Элементный состав активной добавки соответствует теоретическому элементному составу кристаллической фазы Cu₃SO₄(OH)₄.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований выявлены основные факторы, влияющие на сорбционные свойства углеродного поглотителя аммиака и сероводорода: сырье, используемое для изготовления активированного угля основы химпоглотителя, характер пористой структуры углеродного носителя, способ получения пропиточного раствора сульфата меди (II). Показано, что сорбционные свойства поглотителя связаны с формированием кристаллической фазы активной добавки, а именно с формой, размерами и её составом. Характер пористой структуры углеродного носителя существенно влияет на средние размеры кристаллитов активного компонента. Рост доли объёма микропор и снижение доли мезопор в структуре ГАУ приводит к уменьшению средних размеров кристаллитов активной фазы, что и способствует увеличению динамической емкости поглотителя по аммиаку сероводороду.

В зависимости от способа приготовления пропиточного раствора кристаллиты активной добавки на поверхности носителяимеютразличную форму. При получении пропиточного раствора сульфата меди (II) традиционным термическим способом закрепление активной добавки на поверхности углеродной матрицы происходит в виде кристаллитов игольчатой формы. При использовании пропиточного раствора сульфата

меди (II), полученного с применением ультразвука, на поверхности носителя активная добавка формируется в виде кристаллитов пластинчатой формы, что приводит к росту динамической емкости поглотителя по аммиаку на 30 % за счёт увеличения площади контакта с поглощаемым веществом.

Литература

1. Мухин, В.М. Пути решения экологических проблем в нефтяном комплексе / В.М. Мухин // Экспозиция Нефть Газ. – 2017. – № 1 (54). – С. 65-67.

2. Arnoldy, P. Temperature-Programmed Reduction of $Al_2O_{3^-}$, SiO_{2^-} , Carbon-Supported Re_2O_7 Catalysts / P. Arnoldy, E.M. van Oers, O.S.L. Bruinsma, V.H.J de Beer, J.A. Moulijn // Journal of Catalysis. – 1985. – N_{23} 93. – P. 231-245.

3. Фарберова, Е.А., Усовершенствование технологии получения углеродного химпоглотителя аммиака / Е.А. Фарберова, Е.А. Тиньгаева, К.Г. Кузьминых, С.А. Смирнов // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2019. – Т. 62, вып. 9. – С. 117-123.

4. Ветошкин, А.Г. Теоретические основы защиты окружающей среды: учебное пособие для студентов высших учебных заведений, обучающихся по специальности "Инженерная защита окружающей среды" направления подготовки "Защита окружающей среды" / А. Г. Ветошкин. – Москва: Высшая школа, 2008. – 396 с.

5. Астракова, Т.В. Усовершенствование пористой структуры и адсорбционных свойств промышленных активных углей / Т.В. Астракова // Катализ в промышленности. – 2012. – № 1. – С. 64-68.

6. Акулинин, Е.И. Перспективные технологии и методы создания композиционных сорбционного-активных материалов для циклических адсорбционных процессов / Е.И. Акулинин, Н.Ф. Гладышев, С.И. Дворецкий // Вестник ТГТУ. – 2017. – Т. 23, № 1. – С. 85-103.

7. Стайлз, Э.Б. Носители и нанесенные катализаторы. Теория и практика / Э.Б. Стайлз ; Пер. с англ. Л.А. Абрамовой, А.В. Кучерова; Под общ.ред. А.А. Слинкина. – М.: Химия, 1991. – 232 с.

8. Дубинин, М.М. Физико-химические основы сорбционной техники / М.М. Дубинин, К.В. Чмутов. – М.: Издательство ОНТИ, 1935. – 536 с.

9. Алексеевский, Е.В. Общий курс химии защиты. Часть 2 Химические и физико-химические основы защиты / Е.В. Алексеевский. – Ленинград: Химтеорет, 1939. – 345 с.

10. Лянг, А.В. Разработка новых химических поглотителей и фильтров СИЗОД на их основе для использования в чрезвычайных ситуациях: дис. ...канд. техн. наук: 05.26.02 / Андрей Владимирович Лянг ; С.-Петерб. гос. технол. ин-т. – Санкт-Петербург, 2007. – 278 с.

11. Фарберова, Е.А. Технология получения активных углей и их применение: учебное пособие / Е.А. Фарберова, Е.А. Тиньгаева, А.Р. Кобелева; Министерство образования и науки Российской Федерации, ФГБОУВО ПНИПУ. – Пермь: ПНИПУ, 2018. – 147 с.

12. Криволапов, И.П. Исследование эффективности очистки воздуха в животноводческих комплексах от аммиака и сероводорода / И.П. Криволапов, М.С. Колдин, С.Ю. Щербаков // ТПП АПК. – 2016. – № 3 (11). – С. 9-18.

13. Смолин, Н.И. Существующие методы и технические средства очистки воздуха от сероводорода / Н.И. Смолин, Б.В. Жеребцов // Современная техника и технологии. – 2013. – № 9 (25). – С. 7.

14. Мельников, А.Х. Основы хемосорбции / А.Х. Мельников. – М.; Л. : НКОП СССР Гос. изд-во оборон. Пром-сти, 1938. – 216 с.

15. Фарберова, Е.А. Поглотитель аммиака и сероводорода на основе активных углей и исследование его свойств / Е.А. Фарберова, Е.А. Тиньгаева, А.Р. Кобелева, А.Г. Старостин, К.В. Глушанков // Бутлеровские сообщения. – 2017. – Т. 50, № 6. – С. 41-47.

16. Пыльчикова, Ю.Ю., Синтез, строение и свойства новых биогенных препаратов на основе солей меди (II): Монография / Ю.Ю. Пыльчикова, О.В. Кольцова, М.А. Ершов, В.Г. Скворцов ; М-во образования и науки Российской Федерации, ФГБОУ ВПО ЧГПУ им. И.Я. Яковлева. – Чебоксары: ЧГПУ им. И. Я. Яковлева, 2014. – 106 с.

17. Старцев, А.Н. Низкотемпературное каталитическое разложение сероводорода с получением водорода и двухатомной газообразной серы / А.Н. Старцев // Кинетика и катализ. – 2016. – Т. 57, № 4. – С. 516-528.

18. Драгунский, А.В. Электрохимическое нанесение меди на углеродные пористые материалы / А.В. Драгунский, В.И. Дударев// Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. – 2015. – № 1 (12). – С. 55-59.

19. Булучевский, Е.А Сорбенты типа «соль в пористой матрице» в процессе переработки углеводородов / Е.А. Булучевский, А.В. Лавренов, В.К. Дуплякин // Российский химический журнал. – 2007. – Т. 51, № 4. – С. 85-92.

20. Вассерман, И.М. Производство минеральных солей: учебное пособие. – 2-е изд., перераб. и доп. – Ленинград : Госхимиздат, 1962. – 439 с.

21. Баранчиков, А.Е. Сонохимический синтез неорганических материалов / А.Е. Баранчиков, В.К. Иванов, Ю.Д. Третьяков // Успехи химии. – 2007. – Т. 76, № 2. – С. 147-168.

22. Цуканова, А.Н. Влияние метода подготовки растворов сульфата меди (II) на свойства химического поглотителя аммиака и сероводорода / А.Н. Цуканова, Н.Б. Ходяшев, Е.А. Фарберова, К.Г. Кузьминых // Перспективы инновационного развития химической технологии и инженерии. Тезисы и материалы международной научной конференции. – 2019. – С. 132-134.

23. Воропай, А.Н. Влияние ультразвука на размеры частиц аморфного гидроксида никеля, полученного на пористом углеродном носителе / А.Н. Воропай, В.Г. Додонов, А.В. Самаров // Вестник КемГУ. – 2014. – Т. 3, № 3 (59). – С. 181-184.

24. Хмелев, В.Н. Применение ультразвука высокой интенсивности в промышленности / В.Н. Хмелев, А.Н. Сливин, Р.В. Барсуков, С.Н. Цыганок, А.В. Шалунов. – Бийск: Изд-во Алт. гос. техн. ун-та, 2010. – 203 с.

25. Пат. 1657221 (СССР)Поглотитель аммиака и сероводорода. Н.Н. Алифанова, Е.А. Фарберова, Э.К. Корелина, В.В. Солнцев, В.А. Галкин. 09.01.1989.

26. Погорелова, М.Я. Экономический анализ: теория и практика: Учебное пособие / М.Я. Погорелова. – М.: ИЦ РИОР, НИЦ ИНФРА-М, 2018. – 290 с.

27. Линников, О.Д. Механизм формирования осадка при спонтанной кристаллизации солей из пересыщенных водных растворов / О.Д. Линников // Успехи химии. – 2014. – Т. 83, № 4. – С. 343-363.

ГЛАВА 9

АДСОРБЦИОННАЯ ДЕФОРМАЦИЯ МИКРОПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТОВ ПРИ АДСОБЦИИ ГАЗОВ И ПАРОВ

А.А. Фомкин, А.В. Школин, И.Е. Меньщиков

Институт физической химии и электрохимии РАН им. А.Н. Фрумкина e-mail:fomkinaa@mail.ru

Взаимодействие молекул адсорбата при адсорбции в микропористых углеродных адсорбентах приводит к реакции, внешне проявляющейся, в том числе, в его деформации. Большинство промышленных адсорбентов имеют широкое распределение пор по размерам: ультрамикропоры (собственно микропоры) – до (~ 1.2-1.4) нм, супермикропоры – от (~ 1.2-1.4) нм до (3.0-3.2) нм, мезопоры - от (3.0-3.2) нм до ~ (100-200) нм и макропоры - от ~ (100-200) и выше [1], что приводит к большому разнообразию проявления деформационных эффектов при адсорбции [2–4]. Первые работы по исследованию адсорбционной деформации [5–8] носили качественный характер и позволили установить общие черты этого явления. В последующих работах были предложены разные варианты объяснения и описания адсорбционной деформации пористых твердых тел [9–18].

В последние годы были предприняты попытки создания теории адсорбционной деформации микропористых адсорбентов [18 – 24]. Однако из-за спожности явления пока не удалось окончательно решить поставленную задачу. Поэтому, важным и актуальным является накопление и систематизация данных по адсорбционной деформации адсорбентов. В работе исследуется деформация в микропорах углеродных адсорбентов стимулированная адсорбцией газов И паров макроскопическим дилатометрическим методом с помощью оборудования и способа описанных в [25]. Поскольку сжимаемость твердых тел обычно не велика, то адсорбционная деформация пористых материалов - относительно «жестких»

адсорбентов, таких как активные угли, не превышает нескольких процентов [26 - 29]. Тем не менее, адсорбционная деформация часто приводит к понижению динамической активности адсорбционных аппаратов из-за дробления гранул адсорбента и оказывает существенное влияние на термодинамические показатели адсорбции. Кроме того, исследования адсорбционной деформации, крайне важны, как при решении фундаментальных проблем теории адсорбционной деформации и волновой сорбострикции [30 – 32], так и для практических целей – увеличения срока службы адсорбентов путем оптимизации параметров адсорбционных процессов.

В данной работе для анализа использовали адсорбент с узким распределением микропор размерам, полученный по в результате термохимической активации хлором карбида кремния [33]. Такого рода адсорбенты позволят упростить трактовку получаемой экспериментальной информации выявить основные закономерности адсорбционной И деформации микропористых адсорбентов.

Структурно-энергетические характеристики микропористого углеродного адсорбента АУК определяли по изотерме бензола при 298К с использованием Теории объемного заполнения микропор М.М. Дубинина (ТОЗМ). Удельный объем микропор - $W_0 = 0.51 \text{ см}^3/\text{г}$; характеристическая энергия адсорбции – $E_0 = 29.0 \text{ кДж/моль}$; эффективная полуширина микропор – $x_0 = 0.41$ нм. Элементный состав углеродного адсорбента АУК: С-96.32% ат.; О-3.25% ат. ; CI-0.26% ат.; S-0.12% ат.; Al-0.03% ат.; Si-0.02% ат. Количество примесей ничтожно мало по сравнению с основным элементом – углеродом. Очевидно, что Al, Si и S – присутствовали в структуре исходного карбида. Хлор остался в результате захвата отдельных атомов в процессе выщелачивания, а кислород присутствует в виде хемосорбированного кислорода, так как регенерация адсорбента проводилась в условиях комнатных температур и относительно непродолжительное время.

Адсорбционная деформация микропористого углеродного адсорбента при адсорбции газов и паров в широком интервале температур и давлений

Комплексные исследования деформации микропористого углеродного адсорбента АУК стимулированной адсорбцией газов и паров в широких интервалах давлений и температур позволили выявить общие закономерности исследуемого явления. Для деформации сравнительно небольших молекул веществ, которые в нормальных условиях находятся в состоянии газа: азот, кислород, инертные газы, метан и диоксид углерода, зависимости адсорбционной деформации от давления вещества имеют общий вид.

На рис. 1 представлены изотермы адсорбционной деформации адсорбента АУК при адсорбции метана в интервале температур от 177.8 до 393 К и давлений от 1 Па до 6 МПа [34]. Как следует из рис. 1., за исключением небольшой начальной области при p < 0.2 МПа, адсорбционная деформация адсорбента АУК положительна и плавно растет с увеличением давления в исследуемом температурном интервале. В интервале температур 177.8-393 К и давлении 6 МПа относительная деформация падает с ростом температуры от 0.28% до 0.08 %.

При давлениях около 0.2 МПа (рис.1) имеется узкая область инверсии хода изотерм адсорбционной деформации от давления. Как следует из рис. 2, при давлениях ниже 0.2 МПа адсорбционная деформация может быть, как положительной, так и отрицательной. При низких температурах с ростом давления, а, следовательно, и адсорбции, адсорбент сначала сжимается, а затем расширяется.

Сжатие твердого тела является следствием проявления сил взаимодействия адсорбированных молекул с противоположными стенками микропор, поскольку диаметр молекул метана составляет 0.42 нм и он соизмерим с эффективной шириной пор 0.82 нм, определенной двумя
методами: по ТОЗМ и методом теории нелинейного функционала плотности NLDFT.



Рис. 1. Зависимость относительной линейной адсорбционнй деформации микропористого углеродного адсорбента АУК от давления СН₄ при температурах, К: 1 – 177.8; 2 – 216.2; 3 – 243.3; 4 – 273.15; 5 – 313; 6 – 333; 7 – 393. Пунктиром обозначено давление насыщенного пара метана при температуре 177.65 К. Построено по данным [34].



Рис. 2. Начальная область зависимости относительной линейной адсорбционной деформации микропористого углеродного адсорбента АУК от давления СН₄ при температурах, К: 1 – 177.8; 2 – 216.2; 3 – 243.3; 4 – 273.15; 5 – 313; 6 – 333; 7 – 393. Построено по данным [34].

Однако с ростом заполнения объема микропор, уменьшается среднее расстояние между адсорбированными молекулами и нарастают силы отталкивания, что приводит к значительному расширению адсорбента. С ростом температуры область начального сжатия адсорбента постепенно сужается и при ~ 350 К целиком переходит в область положительных деформаций, т.е. адсорбент расширяется во всей области заполнений адсорбционного пространства микропор.

При 177.8 К и 6 МПа максимальное расширение примерно в 10 раз превосходит сжатие. В отличие от этого, при 393 К первоначальное сжатие адсорбента отсутствует. При температуре 393 К в области давлений 0...0.02 МПа наблюдается первоначальное резкое расширение адсорбента на 0.002 %, рис. 2. Вероятно, оно вызвано ослаблением связей между слоями углерода в щелевидных порах адсорбента при увеличении температуры. В результате, первые молекулы, попадая в пору, «стягивают» ближайшие слои, что приводит к нарушению баланса сил в твердом теле, и увеличению расстояния между последующими слоями. В макроскопическом плане это приводит к расширению теле.

Подобный эффект наблюдался ранее на цеолите NaX при адсорбции диоксида углерода CO_2 [35]. Причиной этого явления на цеолите служило специфическое взаимодействие молекул CO_2 с катионами решетки цеолита, вызывающее смещение катионов Na⁺ с позиции SIII внутрь больших полостей, что приводило к уменьшению сил связывающих кристаллическую решетку, и, как следствие, к ее резкому расширению.

Дальнейшее расширение исследуемого адсорбента АУК с ростом адсорбции метана, вероятно, является следствием изменения баланса сил, связанных с увеличением внутреннего давления в адсорбате с ростом адсорбции в микропорах.

В докритической области температур, при 177.8 К, зависимость адсорбционной деформации АУК от давления метана имеет вид аналогичный

кривым в области сверхкритических температур, рис.1. При этом переход через давление насыщенного пара адсорбтива, не сопровождался, какимилибо видимыми изменениями в деформации адсорбента.

Похожие изотермы адсорбционной деформации адсорбента АУК наблюдаются при адсорбции CO₂ представлены на рис. 3 и 4 [35]. Зависимости представлены в интервале температур от 243 до 393 К и давлений от 1 Па до 5 МПа в сверхкритической области и до давления, насыщенного пара при соответствующей температуре в докритической области. Как следует из рис. 3, поведение кривых аналогично кривым деформации при адсорбции CH₄.



Рис. 3. Зависимость относительной линейной деформации микропористого углеродного адсорбента АУК от давления при адсорбции CO₂. Температуры, К: 1 – 243; 2 – 273; 3 – 293; 4 – 313; 5 – 333; 6 – 353; 7 – 393 [35].



Рис. 4. Начальная область зависимости относительной линейной деформации микропористого углеродного адсорбента АУК от давления при адсорбции СО2. Температуры, К: 1 – 243; 2 – 273; 3 – 293; 4 – 313; 5 – 333; 6 – 353; 7 – 393[35].

При этом начальные эффекты адсорбционной деформации расширения и сжатия при адсорбции CO₂ в несколько раз больше, чем при адсорбции CH₄ в схожих термодинамических условиях. Наблюдаемое максимальное расширение адсорбента при этом для CO₂ в среднем в два раза больше чем для CH₄.

Схожие деформационные эффекты наблюдались также при адсорбции на АУК азота [36], кислорода [37], криптона [38] и ксенона [39].

Однако для адсорбции линейных нормальных углеводородов характер деформационных зависимостей в начальной области давлений значительно отличался от аналогичных зависимостей для газов в области до и сверхкритических температур, см. рис. 1 – 4 [34 – 39]. Исследование адсорбционной деформации микропористого углеродного адсорбента АУК при адсорбции *н*-пентана проводилось в интервале температур от 243.3 до 393 К и давлений от 1 Па до давления насыщенного пара соответствующего

вещества, а в случае температур выше 293 К до давления насыщенного пара при температуре 293 К, рис. 5 [40].



Рис. 5. Зависимости относительной линейной адсорбционной деформации микропористого углеродного адсорбента АУК от давления н-C₅H₁₂ при температурах, К: 1 – 243.3; 2 – 273.15; 3 – 293; 4 – 313; 5 – 353; 6 – 393. Символы - экспериментальные данные. Линии - сглаживающие кривые. Пунктиром обозначено давление насыщенного пара p_s для соответствующей температуры. Построено по данным [40].

Как следует из рис. 5., как и для адсорбции газов [34 – 39] за исключением небольшой начальной области, адсорбционная деформация адсорбента АУК при адсорбции *н*-пентана положительна и растет с увеличением давления во всем исследуемом температурном интервале. При одном и том же давлении, адсорбционная деформация увеличивается с понижением температуры, при чем крутизна изотерм деформации резко возрастает. В области температур ниже 293 К кривые адсорбционной деформации проходят через давление конденсации адсорбтива без какихлибо изменений в величинах или интенсивностях деформации, что также наблюдалось при исследовании адсорбционной системы «метан – АУК» [34].

При этом, в начальной области давлений, до 500 Па, зависимости адсорбционной деформации проявляют существенно менее выраженные эффекты, чем при адсорбции молекул газов, в частности, CH₄, рис. 2, и CO₂, рис. 4. При относительно низких температурах, для н-С₅Н₁₂ меньших 280 К, наблюдается начальная область до 100...120 Па, в которой адсорбент не деформируется [40], что, как мы покажем далее, является существенным отличием, характерным для деформационных зависимостей АУК при адсорбции нормальных углеводородов. Далее, с увеличением давления и адсорбции, количество адсорбированных молекул н-С₅Н₁₂ в каждой полости адсорбента увеличивается и, соответственно, увеличивается средняя энергия взаимодействия с противоположными стенками микропор. Поэтому эффекты сжатия адсорбента становятся более заметными. При чем с уменьшением температуры величина максимального сжатия увеличивается и при 243.3 К достигает 0.03 %. С ростом равновесного давления, уменьшается среднее расстояние между адсорбированными молекулами в порах и увеличиваются силы отталкивания между ними, что приводит к расширению адсорбента. Подобный ход кривых уже наблюдался ранее при адсорбции бензола С₆H₆ на микропористом углеродном адсорбенте АУК-1 [42].

При более высоких температурах, для *н*-пентана на АУК от 280 до 320 К [40], начальная область инертности адсорбента сужается практически до нуля, и наблюдается начальное сжатие адсорбента с последующим расширением. С ростом температуры, силы взаимодействия между полноценными гексагональными слоями углерода уменьшаются, что, приводит к увеличению подвижности и расширению области сжатия адсорбента. Таким образом, силы взаимодействия «адсорбент – адсорбат» практически сразу вызывают сжатие адсорбента.

С ростом температуры область начального сжатия АУК постепенно сужается и при ~ 350 К целиком переходит в область положительных

деформаций, т.е. адсорбент расширяется во всей области заполнений адсорбционного пространства микропор [40].

При температурах выше 350 К наблюдается первоначальное ступенчатое расширение адсорбента. В обоих случаях адсорбционная деформация возрастает при давлениях ~ 20 Па до уровня ~ 0.005 % и сохраняет эту величину до давлений порядка 300...350 Па, после чего происходит дальнейшее расширение адсорбента. При этом начальное относительное расширение адсорбента увеличивается с ростом температуры. Вероятно, оно вызвано ослаблением связей между гексагональными слоями углерода в щелевидных порах адсорбента при увеличении температуры. Это приводит к нарушению баланса сил пористого твердого тела и при адсорбции молекул адсорбата в макроэффекте приводит к расширению образца адсорбента.

Для температуры 393 К после начального расширения адсорбента наблюдается область сжатия, которая с ростом давления переходит в последующее расширение. Подобный эффект также наблюдался ранее в [43]. Как следует из данных 40 механизм деформации микропористого твердого тела в начальной области определяется не только параметрами адсорбции, но и температурой. При переходе в область более высоких давлений, адсорбент расширяется во всем температурном интервале? как и при исследовании адсорбции газов [34 - 40] по единому механизму, который главным образом зависит от энергии взаимодействия «адсорбент – адсорбат». Следует отметить, что величины деформации сжатия адсорбента и первоначального расширения на порядок меньше максимального расширения адсорбента, в отличие от адсорбции газов, рис. 1, 3. Так для температуры 243.3 К величина максимального расширения адсорбента больше максимального сжатия в 23 раза.

Схожие деформационные зависимости наблюдаются для АУК и при адсорбции других линейных углеводородов н-гептана (н-C₇H₁₆), рис. 6. [44] и

н-октана (н- C_8H_{18}), рис. 7. [45]. Для указанных адсорбтивов исследования проводили в интервале температур от 273 до 393 К и давлений от 1 Па до давления насыщенного пара соответствующего вещества при 293 К.



Рис. 6. Зависимости относительной линейной адсорбционной деформации микропористого углеродного адсорбента АУК от давления паров н-C₇H₁₆ при температурах, К: 1 – 273.15; 2 – 293; 3 – 313; 4 – 353; 5 – 393. Символы - экспериментальные данные. Линии - сглаживающие кривые. Пунктиром обозначено давление насыщенного пара p_s для соответствующей температуры. Построено по данным [44].



Рис. 7. Зависимости относительной линейной адсорбционной деформации микропористого углеродного адсорбента АУК от давления н-С₈H₁₈ при температурах, К: 1 – 273.15; 2 – 293; 3 – 313; 4 – 353; 5 – 393. Символы - экспериментальные данные. Линии - сглаживающие кривые. Пунктиром обозначено давление насыщенного пара p_s для соответствующей температуры. Построено по данным [45].

Как следует из рис. 6. и 7., для исследованных систем, за исключением небольшой начальной области, адсорбционная деформация адсорбента АУК положительна и растет с увеличением давления в исследуемом температурном интервале, как и при адсорбции н-C₅H₁₂, рис. 5. В изобарных условиях, адсорбционная деформация увеличивается с понижением температуры, при чем крутизна изотерм деформации резко возрастает. При этом крутизна изотерм деформации и протяженность начального участка маловыраженных деформационных эффектов растут с увеличением порядкового номера исследуемого углеводорода в ряду: $H-C_5H_{12} \rightarrow H-C_7H_{16} \rightarrow H-C_8H_{18}$.

Начальные эффекты деформации микропористого углеродного адсорбента при адсорбции газов и паров в широком интервале температур

Для установления явлений, вызывающих начальные эффекты адсорбционной деформации, рассмотрим зависимости деформации микропористого адсорбента АУК от адсорбции газов и паров. По данным зависимостям можно судить о деформационных эффектах в зависимости от адсорбции, а также установить взаимосвязи между состоянием вещества в микропорах.

На рис. 8. и 9., представлены зависимости относительной линейной адсорбционной деформации АУК от адсорбции CH_4 [34] и н- C_5H_{12} [40]. Как следует из рис 8., при малых величинах адсорбции CH_4 , около 1 ммоль/г, адсорбент характерно сжимается при низких температурах и расширяется при высоких. В отличие от этого, при малых величинах адсорбции н- C_5H_{12} , рис. 9., адсорбент не проявляет заметных деформационных эффектов. Для сравнения на рис. 10 приведена начальная часть зависимостей относительной линейной адсорбционной деформации микропористого адсорбента АУК от адсорбции CH_4 [34], н- C_5H_{12} [40] и н- C_8H_{18} [45] при 273 К.



Рис. 8. Зависимость адсорбционной деформации микропористого углеродного адсорбента АУК от адсорбции CH₄ при температурах, К: 1 – 177.8; 2 – 216.2; 3 – 243.3; 4 – 273.1; 5 – 313; 6 – 353; 7 – 393 К. Символы – экспериментальные данные. Линии – сплайн аппроксимация.



Рис. 9. Зависимость адсорбционной деформации микропористого углеродного адсорбента АУК от адсорбции н-C₅H₁₂ при температурах, К: 1 – 243.3; 2 – 273.1; 3 – 293; 4 – 313; 5 – 363; 6 – 393 К. Символы – экспериментальные данные. Линии – сплайн аппроксимация.



Рис. 10. Зависимость относительной линейной адсорбционной деформации микропористого углеродного адсорбента АУК от адсорбции CH₄ [34], $H-C_5H_{12}$ [40] и $H-C_8H_{18}$ [45] при 273 К.

Как следует из рис. 10, в схожих термодинамических условиях сравнительно небольшие молекулы CH₄ вызывают начальное сжатие адсорбента, в отличие от более крупных молекул линейных углеводородов, у которых сжатие на соизмеримую величину возникает после области неинертности адсорбента в условиях более высоких величин адсорбции. Это вероятно, определяется особенностями взаимодействия «адсорбент – адсорбат», а именно структурой расположения первых молекул в микропорах адсорбента, т.е. в области малых величин адсорбции,

Для установления различий в положении молекул, адсорбированных в порах микропористого углеродного адсорбента АУК исследовали адсорбцию молекул CH₄, н-C₅H₁₂, и н-C₈H₁₈ численным методом молекулярной динамики, основные подходы к которому подробно изложены в [46 - 47].

В качестве элементарной микропоры была принята щелевидная модель, представляющая собой пору, стенки которой образованы двумя

графенами прямоугольной формы с стороной около 1.5 нм. Углерод в графенах находится в гексагональной координации. Свободные атомы углерода на краях графенов скомпенсированы связями с атомами водорода. Боковая поверхность поры – щель, открыта для адсорбции. Расстояние между графенами или ширина поры $X_0 = 0.82$ нм выбрана равной средней эффективной ширине поры с учетом радиуса атомов углерода, определенной по ТОЗМ и NLDFT для адсорбента АУК. Средний диаметр модели поры выбран на основе статистических требований к минимальному количеству молекул в анализируемой системе с одной стороны и экономией машинного времени с другой. Для расчетов использовали программный пакет TINKER [48] и атомный потенциала OPLS-AA [49]. В ячейку моделирования помещали различное количество молекул CH₄, н-C₅H₁₂, и н-C₈H₁₈, от 1 до 200. Температура системы моделирования составляла - 293 К.



Рис. 11. Функция плотности вероятности d_x (1/нм) нахождения молекулы CH₄, н-C₅H₁₂, и н-C₈H₁₈, в модельной микропоре адсорбента АУК с шириной $X_0 = 0.82$ нм при 20 молекулах CH₄, н-C₅H₁₂, и н-C₈H₁₈ в системе моделирования. Температура термостата 273 К. X_0 - центр поры.

Результаты расчета показали, что молекулы $H-C_5H_{12}$, и $H-C_8H_{18}$ статистически достоверно стремятся располагаться в центральной части поры для всех смоделированных заполнений пор. В отличие от них, молекулы метана в области малых и средних заполнений модельной микропоры адсорбируются вблизи стенок пор в два слоя. На рис. 11, представлена зависимость плотности вероятности нахождения молекулы CH₄, $H-C_5H_{12}$, и $H-C_8H_{18}$, при 20 молекулах соответствующего адсорбтива в модельной микропоре адсорбента АУК.

Таким образом, при совместном рассмотрении результатов эксперимента и численного моделирования можно сделать вывод, что начальные эффекты сжатия и расширения, наблюдаемые в эксперименте для относительно небольших молекул, таких как, например, метан [34], диоксид углерода [35], ксенон [39], криптон [38], и азот [36], вероятно, определяются стехиометрическим соотношением между размерами адсорбированных молекул и шириной микропор. Что определяет адсорбцию первых молекул газов вблизи одной из стенок микропор, нарушения баланса сил в порах твердого тела и стягиванию стенок пор. В случае нормальных углеводородов в исследованном ряду от $H-C_5H_{12}$ и выше, молекулы в порах располагаются на таком расстоянии между стенками пор, что находятся в потенциальном минимуме по середине в среднем на одинаковом расстоянии между углеродных стенок и при малых и средних заполнениях не оказывают заметного деформационного взаимодействия на углеродный каркас, ввиду минимального изменения баланса сил в твердом теле.

Определение максимальных величин адсорбционной деформации и сжимаемости микропористых адсорбентов

Ввиду отсутствия четких представлений о поведении деформации адсорбентов для широкого ряда адсорбционных систем, необходимо развивать подходы к оценке величин деформации и её влияния на схожие

промышленные адсорбционные процессы. Предпочтительным представляется исследование крайнего случая – максимальных величин адсорбционной деформации микропористых адсорбентов в изотермических условиях, что может позволить развить систему сравнения адсорбентов с целью определения наиболее долговечных адсорбентов в том или ином технологическом процессе.

В связи с этим в работе на основе подхода, представленного в [26] были проведены оценки максимальных величин деформации углеродных адсорбентов и цеолитов при адсорбции углеводородов. Для расчета максимальных величин адсорбционной деформации в изотермических условиях использовали допущение, что при высоких заполнениях в микропорах образуются молекулярные ассоциаты высокой плотности, близкой к плотности жидкости. При приведенных температурах $T/T_{\rm cr} > 0.8$ средняя плотность адсорбата в микропорах близка к плотности жидкости [50]. Это свойство использовали для определения сжимаемости микропористого адсорбента.

Изотермическую сжимаемость термодинамической системы [51] определяли по (1):

$$\gamma = \frac{1}{v} \left(\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}p} \right) T \tag{1}$$

где *v* - удельный объем; *p* – внешнее давление на систему; *T* – температура системы.

Относительную деформацию адсорбционной системы определяли по (2)

$$\Delta V/V \mid_{\text{T=const}} = \gamma_{\text{a}} \cdot (\pi - p) \tag{2}$$

 γ_a – сжимаемость адсорбционной системы; π - внутреннее давление адсорбата в микропорах; *p* – равновесное давление газовой фазы.

Считали, что деформация адсорбента изотропна, а на линии насыщения *p*=*p*_s свойства адсорбата термодинамически эквивалентны свойствам свободной жидкости, то есть внутреннее давление π равно кинетическому давлению в жидкости $P_{\kappa uu}$ [51].

Таким образом, относительная линейная адсорбционная деформация, определяемая в эксперименте, может быть рассчитана для случая предельной адсорбции (деформации) на линии давления насыщенного пара по (3)

$$\left(\frac{\Delta l}{l_o}\right)_{p=p_s} = \frac{\gamma_a}{3} \left(P_{\text{KHH}} - p\right) = \frac{\gamma_a}{3} \left(-T \cdot \left(\frac{dv}{dT}\right)_p / \left(\frac{dv}{dp}\right)_T - p\right)$$
(3)

v – удельный объем жидкости; *p* – внешнее давление.

Сжимаемость адсорбционной системы определяли по (4)

$$\gamma_{\rm a} = 3 \left(\frac{\Delta l}{l_o} \right)_{p=p_s} / (P_{\kappa u \mu} - p) \tag{4}$$

Используя экспериментальные данные $(\Delta U_{l_0})_{p=ps}$, по адсорбционной деформации АУК при адсорбции CO₂, н-C₅H₁₂, н-C₇H₁₆, н-C₈H₁₈ $p=p_s$, рассчитали его сжимаемость по (4). Результаты расчетов представлены в таблице 1.

Система	<i>Т</i> , К	<i>T/T</i> _{кр}	Р _{кин} , Бар	$(\Delta l/l_o)_{p=ps}$	$\gamma_a \cdot 10^6$,	γa∕γm
			Dup	эксперимент	бар-1	
АУК –	273	0,725	2710	0,55*	6,4	2,1
$H-C_8H_{18}$	293	0,73	2620	0,58	6,9	2,3
АУК –	273	0,50	2530	0,65	7,4	2,5
μ -C ₇ H ₁₆	293	0,54	2420	0,55	7,0	2,3
АУК –	243	0,52	2520		8,0	2,7
<i>н</i> -С ₅ Н ₁₂	273	0,58	2350	0,60	7,8	2,6
	293	0,62	2180	0,55	7,8	2,6
АУК –	243	0,80	7490		5,1	2,0
CO ₂	273	0,88	7310		7,9	2,3
	293	0,96	7220		13,2	2,4

Таблица 1 – Сжимаемость микропористого углеродного адсорбента АУК.

Здесь $\gamma_m = 3 \cdot 10^{-6}$ бар⁻¹ – сжимаемость непористого графита [52]. Данные для построения таблицы взяты из [35, 40, 44, 45].

Из таблицы 1 следует, что средняя сжимаемость адсорбента АУК, как пористого твердого тела, близка к постоянству при разных температурах, не зависит от свойств адсорбата и при адсорбции углеводородов H-C₅H₁₀ и H-C₇H₁₆ в среднем составляет $\gamma_a^{AYK} = 7.7 \cdot 10^{-6} \pm 0.3 \cdot 10^{-6}$ бар⁻¹. При адсорбции H-C₈H₁₈ сжимаемость АУК несколько ниже $6.4...6.9 \cdot 10^{-6}$ бар⁻¹, что, вероятно, связано с ограничениями метода, т.к. для узких пор адсорбента АУК условие равенства плотности адсорбата плотности жидкого адсорбтива выполняется в меньшей мере, чем для более легких углеводородов. По сравнению с непористым графитом, сжимаемость адсорбента АУК в среднем выше в 2.5 раза. При адсорбции диоксида углерода, коэффициент сжимаемости растет с приближением к критической температуре. Однако в целом, средняя сжимаемость АУК и отношение коэффициентов сжимаемости к пористому графиту близки по значениям к результатам, полученным для углеводородов.

Таким образом, описываемый подход может быть принят для предварительной оценки предельной адсорбционной деформации адсорбента.

Влияние адсорбционной деформации на термодинамические функции процесса адсорбции

При анализе свойств адсорбционных систем требуется достоверная оценка термодинамических функций адсорбции, а в частности, дифференциальной изостерической теплоты адсорбции, энтропии, энтальпии и теплоемкости [53]. На основе зависимостей этих термодинамических функций от параметров адсорбционного равновесия можно судить как о состоянии системы «адсорбент-адсорбат», так и непосредственно, об изменениях, происходящих с адсорбатом в порах твердого тела и об изменениях самого адсорбента.

В частности, важно точное определение теплот адсорбции, по которым можно определить не только особенности адсорбционных взаимодействий,

но и такие макроскопические технические параметры, как, например, разогрев адсорбера в процессе заправки.

В общем виде, дифференциальная мольная изостерическая теплота адсорбции определяется как разность между мольной энтальпией равновесного газа h_g и дифференциальной мольной изостерической энтальпией системы «адсорбент – адсорбат» ($\partial H_1/\partial a$)_т [54] (5).

$$q_{\rm st} = h_{\rm g} - \left(\frac{\partial H_{\rm l}}{\partial a}\right)_T \tag{5}$$

В общем случае, для широкой области температур и давлений, когда необходим учет неидеальности газовой фазы и неинертности адсорбента, дифференциальная изостерическая теплота адсорбции, определенной как полное содержание, рассчитывается на основе (6) [54, 55].

$$q_{\rm st}^{a} = -Rz \left(\frac{\partial \ln p}{\partial 1/T}\right)_{a} \left(1 - \left(\frac{\partial v(a)}{\partial a}\right)_{T} / v_{\rm g}\right) - \left(\frac{\partial p}{\partial a}\right)_{T} \left(v(a) - T \left(\frac{\partial v(T)}{\partial T}\right)_{a}\right)$$
(6)

где $v(a) = V_1/m_0$ – удельный приведенный объем системы «адсорбентадсорбат», рассчитанный относительно массы регенерированного адсорбента m_0 ; a – адсорбция, определяемая как полное содержание вещества в микропорах; p - давление; T - температура R - универсальная газовая постоянная; z- коэффициент сжимаемости газовой фазы; V_1 – объем системы «адсорбент-адсорбат».

Из (6) следует, что теплота адсорбции зависит как от параметров адсорбционной системы (*a*, *p*, *T*) и наклона изостеры $(\partial \ln p/\partial (1/T))_a$, так и от неидеальности газовой фазы *z* и v_g , деформации системы (адсорбционной $(\partial v(a)/\partial a)_T$ и термической $(\partial v(a)/\partial T)_a)$ и крутизны наклона изотермы $(\partial p/\partial a)_T$.

Особенность в уравнении (6) состоит в том, что оно позволяет учитывать такие важные параметры адсорбционных систем, как неинертность адсорбента и неидеальность газовой фазы. Как следует из (6), величина поправки к теплоте адсорбции на адсорбционную деформацию адсорбента зависит не только от производной $(\partial v(a)/\partial a)_{T^3}$ но и от удельного объема газовой фазы v_g . В области малых давлений производная $(\partial v(a)/\partial a)_T$ мала по сравнению с удельным объемом газовой фазы, вследствие чего деформационными поправками можно пренебречь. Но с ростом давления, происходит увеличение значений производной $(\partial v(a)/\partial a)_T$, и ее значения становятся сопоставимы с величинами удельного объема газовой фазы, что может приводить к существенным поправкам при расчете теплоты адсорбции.

На основе (6) были получены дифференциальные мольные изостерические теплоты адсорбции метана на микропористом углеродном адсорбенте АУК, с учетом неидеальности газовой фазы и неинертности адсорбента, в интервале давлений от 1 Па до 6 МПа и температур от 177.65 до 393 К [56]. Полученные зависимости в координатах $q_{st} = f(a)_T$ представлены на рис. 12. Погрешность определения теплот адсорбции не превышает 10 %.



Рис. 12. Зависимость дифференциальной мольной изостерической теплоты адсорбции метана от величины адсорбции на микропористом углеродном адсорбенте АУК при температурах, К: 1 – 177.8; 2 – 216.2; 3 – 243.3; 4 – 273.15; 5 – 313; 6 – 333; 7 – 393. Символы – экспериментальные данные. Линии - аппроксимационные кривые.

Как следует из рис. 12., теплота адсорбции плавно падает с увеличением адсорбции, т.е. с ростом заполнения объема микропор. При чем в начальной области заполнения, при a < 3 ммоль/г (~ 5 молекул на микропору), изостерическая теплота адсорбции быстро уменьшается от 22.5

до 18 кДж/моль, что свидетельствует о существовании энергетической гетерогенности адсорбента. Молекулы адсорбата первоначально занимают наиболее выгодные адсорбционные центры, в результате теплота падает с ростом адсорбции. В интервале величин адсорбции от 5 до 8.5 ммоль/г (~ 8...13 молекул на миркопору) теплота адсорбции остается практически постоянной, равной ~ 17 кДж/моль, что вероятно вызвано проявлением сил взаимодействия «адсорбат – адсорбат». Затем происходит относительно резкое падение теплот адсорбции, связанного с уменьшением среднего расстояния между адсорбированными молекулами и нарастанием сил отталкивания.

Методом численного эксперимента Монте-Карло в [57] было показано, что для активных углей при высоких заполнениях, перед падением теплот, характерен небольшой рост теплоты адсорбции за счет возрастания энергии взаимодействия «адсорбат – адсорбат». В эксперименте такая тенденция наблюдалась, например, в [58] при адсорбции метана на угле из полимерной композиции. Однако в исследуемой системе «метан – АУК», данный подъем отсутствует, что может свидетельствовать, по крайней мере, о существующей энергетической неоднородности углеродного адсорбента АУК.

Учет влияния неидеальности газовой фазы, неинертности адсорбента, а также крутизны изотермы адсорбции приводит к появлению температурной зависимости дифференциальной мольной изостерической теплоты адсорбции, наиболее ярко проявляющейся в области высоких давлений газовой фазы. При чем вклад каждого из факторов различен. Расчет показал, что для данной системы наибольший вклад в температурную зависимость теплот адсорбции вносит неидеальность газовой фазы. Вклад адсорбционной деформации составляет не более 2,5 %. Однако, как отмечалось, например, в [53], вклад адсорбционной деформации, в области более высоких давлений, может достигать ~ 70%.

Подобные температурные зависимости теплот адсорбции наблюдались и для других газов на АУК, например, криптона [59] и ксенона [55], рис. 13.



Рис. 13. Зависимость дифференциальной мольной изостерической теплоты адсорбции ксенона (Хе) от величины адсорбции на микропористом углеродном адсорбенте АУК при температурах, К: 1 – 177.8; 2 – 216.2; 3 – 243.3; 4 – 273.15; 5 – 313; 6 – 333; 7 – 393. Символы – экспериментальные данные. Линии - аппроксимационные кривые. Планками указаны погрешности ±5%.

Как следует из рис. 13. и 12., зависимости дифференциальной мольной изостерической теплоты адсорбции ксенона и метана в целом схожи. Их характеризуют общие: падение в области малых величин адсорбции, наличие области постоянства теплоты адсорбции при средних заполнениях микропор, температурная зависимость теплоты адсорбции. Однако для ксенона наблюдается подъем на теплоте адсорбции в области максимальных заполнений при низких температурах, и для теплот адсорбции, рассчитанных по (5) без учета крутизны изотермы адсорбции и неинертности адсорбента. Это свидетельствует о различиях в адсорбции ксенона и метана. Вероятно, это является следствием разницы в размерах молекул, при которой более крупные молекулы ксенона не выявляют неоднородность поверхности адсорбента, в отличие от молекул метана.

Существование температурной зависимости изостерических теплот адсорбции в области высоких давлений имеет важное значение для решения прикладных задач. В частности, это свойство указывает на возможность создания новых тепловых машин с гетерогенным рабочим телом (газ – пар – жидкость – адсорбент). Создание подобных систем энергетически более выгодно, поскольку теплота адсорбции может существенно превышать теплоту конденсации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное исследование показало, что величины адсорбционной деформации могут сильно различаться в зависимости от свойств адсорбционной системы и ее параметров. В области докритических и сверхкритических температур кривые адсорбционной деформации ведут Зa себя исключением начальной области одинаково. лавлений. адсорбционная деформация увеличивается с ростом давления и падает с ростом температуры. В начальной области на кривых деформации в зависимости от давления имеются различия, которые определяются соотношением между размерами молекул и средними эффективными ширинами микропор.

Для сравнительно небольших молекул газов при низких температурах имеется область сжатия, уменьшающаяся с ростом температуры. При сравнительно высоких температурах наблюдается первоначальное расширение адсорбента. При адсорбции сравнительно крупных молекул линейных углеводородов, в области малых и средних заполнений микропор микропористого углеродного адсорбента АУК, адсорбент практически не деформируется из-за оптимальности стерических соотношений размеров молекул углеводородов и средних размеров микропор. Это было подтверждено путем численного моделирования методом молекулярной

динамики на модельной микропоре углеродного адсорбента. Молекулы н- C_5H_{12} и н- C_8H_{18} в области малых заполнений располагаются преимущественно в средней части микропоры, в отличие от небольших молекул, например, CH₄, которые сорбируются преимущественно вблизи стенок пор.

Также показана принципиальная возможность определения предельных величин адсорбционной деформации. На примере зависимостей адсорбционной деформации АУК при адсорбции CO₂, н-C₅H₁₂, н-C₇H₁₆, н-C₈H₁₈ показано, что средняя сжимаемость адсорбента АУК, как пористого твердого тела, близка к постоянству при комнатных температурах, не зависит от свойств адсорбата и в среднем составляет $\gamma_a^{AYK} = 7.7 \cdot 10^{-6} \pm 0.3 \cdot 10^{-6}$ бар⁻¹.

Приведены результаты исследования влияния деформации твердого тела на поведение термодинамических функций процесса адсорбции и показано, что наибольшее влияние она оказывает в области высоких заполнений микропор адсорбента при высоких давлениях. Учет влияния неидеальности газовой фазы и неинертности адсорбента приводит к появлению температурной зависимости изостерической теплоты адсорбции, при высоких давлениях адсорбтива. Для исследованных систем основное влияние на термодинамические функции адсорбционной системы оказывает неидеальность газовой фазы. Поправка на неинертность адсорбента в данном интервале параметров адсорбционной системы составляет не более 2.5%, но может доходить до 30-70% в области критической точки из-за резкого увеличения плотности газовой фазы.

Работа выполнена в рамках Государственного задания № 0081-2019-0018 «Фундаментальные физико-химические закономерности адсорбции, адсорбционного разделения, адсорбционно-электрохимических ионообменных процессов в нанопористых материалах и основы целенаправленного синтеза новых адсорбентов»

Литература

- 1. Дубинин М.М. // Известия АН СССР. Сер. хим., 1974. С. 996.
- Gor G.Y., Huber P., Bernstein N. // APPLIED PHYSICS REVIEWS. 2017. 4(1). 011303/24.
- Coudert F.-X., Boutin A., Fuchs A.H., Neimark A.V. // J. Phys. Chem. Lett. 2013, 4, 3198–3205.
- Фомкин А.А., Школин А.В. // Доклады Академии наук, 2008. Т.423 №1, С. 80–85.
- 5. Mechan F.T. // Proc. R. Soc. London, Ser. A. 1927. V. 115. P. 199.
- 6. Bangham D.H., Fakhoury N. // Nature. 1928. № 122. P. 681.
- 7. Bangham D.H., Fakhoury N. // Proc. Roy. Soc. 1930. A130. P. 81.
- 8. Bangham D.H., Razouk R.J. // Trans. Faraday Soc. 1937. V.33. P. 1463.
- 9. Haines R.S., McIntoch R. // J. Chem. Phys. 1947. V.15. P. 28.
- 10.Flood E.A. // Can. J. Chem. 1957. V. 35. P. 48.
- 11.Кононюк В.Ф., Сарахов А.И., Дубинин М.М. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1972. № 5. С. 45.
- 12. Беринг Б.П., Красильникова О.К., Серпинский В.В. // Докл. АН СССР. 1976. Т. 231. С. 373.
- Warne M.R., Allan N.L., Cosgrove T. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2000. V.
 P. 3663.
- 14. Jakubov T.S., Mainwaring D.E. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2002. V. 4. P. 5678.
- 15. Фомкин А.А., Пулин А.Л. // Изв. РАН. Сер. хим. 1999. С. 1887.
- 16. Фомкин А.А., Регент Н.И., Синицын В.А. // Изв. РАН. Сер. хим. 2000. С. 1018.
- 17. Яковлев В.Ю., Фомкин А.А., Твардовский А.В., Синицын В.А., Пулин А.Л. // Изв. АН. Сер. хим. 2003. № 2. С. 338.
- 18. Fomkin A.A. // Adsorption. 2005. V. 11. P. 425.

- 19. Школин А.В., Шомкин А.А. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2016. Т. 52. № 2. С. 135.
- 20. Ustinov E.A., Do D.D. // Carbon. 2006. V. 44. P. 2652.
- 21. Rusanov A. I. // Doklady Phys. Chem. 2006. V.406. P.49-52.
- 22. Русанов А.И. // Колл. Журн. 2007. Т. 69. С. 861.
- 23. Ravikovitch P.I., Neimark A.V. // Langmuir. 2006. V.22. P.10864-10868.
- 24. A.V. Neimark, I. Grenev // J. Phys. Chem. C, 2020. V.124. 1. P. 749-755.
- 25. Школин А.В., Фомкин А.А., Пулин А.Л., Яковлев В.Ю. // Приборы и техника эксперимента. 2008. № 1. С.163-168.
- 26. Фомкин А.А., Школин А.В., Пулин А.Л., Меньщиков И.Е., Хозина Е.В. // Коллоидный журнал. 2018. Т.80. № 5. С.610-619.
- Balzer C., Braxmeier S., Neimark A.V., Reichenauer G. // Langmuir. 2015.
 31, 45, P. 12512-12519.
- 28. *Меньщиков И.Е., Школин А.В., Фомкин А.А.* // Измерительная техника. 2017. № 10. С. 58-62.
- Зайцев Д.С., Твардовский А.В., Школин А.В., Фомкин А.А. // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 2019. Т.62. №2. С.43-47.
- Фомкин А.А., Школин А.В., Петухова Г.А. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2012. Т.48. №2. С. 138-144.
- Набиулин В.В., Фомкин А.А., Школин А.В., Твардовский А.В. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2015. Т.51. №1. С. 16-23.
- Зайцев Д.С., Твардовский А.В., Школин А.В., Гурьянов В.В., Набиулин В.В., Фомкин А.А. // Коллоидный журнал. 2017. Т.79. №6. С. 740-746.
- 33. Школин А.В., Фомкин А.А., Синицын В.А. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2010. Т.46. № 2. С. 151-157.
- 34. Школин А.В., Фомкин А.А. // Коллоидный журнал. 2009. Т.71. №1. С. 116–121.

- Yakovlev V. Yu., Fomkin A.A., Tvardovski A.V. // J. of Coll. and Int. Sci. 2003. V. 268. I.1. P. 33-36.
- 36. Yakovlev V.Yu, Tvardovski A.V., Fomkin A.A. // Journal of Colloid and Interface Science. 2004. V.280. I.2. P. 305-308.
- 37. Школин А.В., Фомкин А.А., Потапов С.В. // Материалы III Всероссийской конференции с участием иностранных ученых «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности». М.: ИФХЭ РАН. 2016. С.31.
- 38. Потапов С.В., Школин А.В., Фомкин А.А. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2014. Т.76. №3. С. 382–388.
- Школин А.В., Потапов С.В., Фомкин А.А. // Коллоидный журнал. 2015.
 Т.77. № 6. С. 802-811.
- 40. Школин А.В., Фомкин А.А., Синицын В.А. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2011. Т.47. №5. С. 451–457.
- 41. Полинг Л. Природа химической связи. М.-Л.: Госхимиздат. 1947.
- 42. Фомкин А.А., Регент Н.И., Синицын В.А. // Изв. АН. Серия хим. 2000. №6. С. 1018-1022.
- 43. *Пулин А.Л., Фомкин А.А., Синицын В.А., Прибылов А.А.* // Изв. АН Сер. хим. 2001. № 1. С. 57-59.
- 44. Школин А.В., Фомкин А.А. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2013. V.49. I.4. P.345–351.
- 45. Школин А.В., Фомкин А.А., Меньщиков И.Е., Пулин А.Л., Яковлев В.Ю.
 // Коллоидный журнал. 2019. Т.81. №5. С. 667–675.
- 46. Школин А.В., Фомкин А.А., Цивадзе А.Ю., Анучин К.М., Меньщиков И.Е., Пулин А.Л. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2016. Т.52. № 6. С. 563-571.
- 47. Школин А.В., Фомкин А.А., Яковлев В.Ю., Меньщиков И.Е. // Коллоидный журнал. 2018. Т.80. № 4. Приложение, С. S3-S16.

- 48. Rackers J.A., Wang Z., Lu C., Laury M.L., Lagardère L., Schnieders M.J., Piquemal J.P., Ren P., Ponder J.W. // Journal of Chemical Theory and Computation. 2018. T. 14. № 10. pp. 5273-5289.
- 49. Jorgensen W.L., Maxwell D.S. Tirado-Rives J. // Journal of American Chemical Society. 1996. T. 118. № 45. pp. 11225-11236.
- 50. Dubinin M.M., Fomkin A.A., Seliverstova I.I., Serpinsky V.V. // Proceedings of the 5-th International conference on zeolites. Naples, Italy. 1980. P. 468.
- 51. *Гуггенгейм Е.А.* Современная термодинамика, изложенная по методу У. Гиббса. Л.-М.: ГНТИ. Хим. Литературы, 1941.
- 52. *Новикова С.И*. Тепловое расширение твердых тел. М.: Наука. 1974. 90.
- 53. Gusev V., Fomkin A. // J. Coll. Int. Sci. 1994. V.162. P.279-283.
- 54. Бакаев В.А. Молекулярная теория физической адсорбции: Дисс... докт. физ.-мат. наук. М. 1989.
- 55. Men'shchikov I.E., Shkolin A.V., Khozina E.V., Fomkin A.A. // Nanomaterials. 2021. V.11. № 4. P. 971.
- 56. Школин А.В., Фомкин А.А. // Известия АН СССР, Серия Химическая. 2008. Т.57. № 9. С. 1765-1771.
- 57. Власов А.И., Бакаев В.А., Дубинин М.М., Серпинский В.В. // Докл. АН СССР. 1981. Т.260. №4. С. 904-906.
- 58. *Меньщиков И.Е., Фомкин А.А., Школин А.В.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2021. Т.57. № 5. С. 469-476.
- 59. Школин А.В., Фомкин А.А., Потапов С.В. // Известия Академии наук. Серия химическая. 2017. № 4. С. 607-613.

ГЛАВА 10

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И АДСОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ МИКРОПОРИСТЫХ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

А.М. Толмачев , П.Е. Фоменков, Т.А. Кузнецова

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова. Химический факультет. e-mail: amtolmach@yandex.ru

В данной главе показано, что метод молекулярной динамики может быть успешно применен для детального, количественного анализа адсорбционных равновесий индивидуальных газов, паров и их смесей в микропорах активных углей и на поверхностях графена. Показано, что изотермы адсорбции на микропористых активных углях, рассчитанные методом молекулярной динамики при температурах ниже и выше критических для адсорбтивов, количественно совпадают с экспериментальными изотермами при проведении расчетов в микропорах конечных размеров, выборе ширины микропоры в соответствии с теорией объемного заполнения микропор и с правильно подобранным силовым полем.

Введение

Методы Монте-Карло и реже молекулярной динамики широко используются при анализе структур углеродных адсорбентов, динамики и равновесия адсорбционных процессов, а также структурных характеристик адсорбатов в порах адсорбентов.

В работах [1-6] исследовалось влияние формы и размеров микропор на вид изотерм адсорбции, однако, количественного сравнения результатов численных методов с физическим экспериментом не проводилось.

Более подробно изучалась адсорбция в широких нанопорах (>2нм.) и на гладких поверхностях [7-10]. Исследовалось влияние температуры и давления на вид изотерм адсорбции. Отмечено, что при сверхкритических температурах и низких давлениях наблюдается монослойная адсорбция, а

повышение давления приводит к образованию второго слоя (редко третьего и последующих слоев).

Также широко распространено численное моделирование адсорбции благородных газов и их смесей на графите, активном угле, графене [11-14]. В этих работах наблюдается практически количественной совпадение рассчитанных изотерм адсорбции и коэффициентов разделения с экспериментальными значениями. Несмотря на актуальность тематики, смеси углеводородов изучены гораздо слабее. Адсорбция из бинарной системы метан–этан в щелевидных порах графита исследовалась в [15,16] методом Монте-Карло. Рассчитывались изотермы адсорбции для каждого компонента, селективности, парциальные профили плотности.

Авторы работы [17] решали практическую задачу разделения бинарных смесей CH4/C3H8 и CH4/C4H10 на силикатных мембранах. Расчеты проводили как при температурах ниже критических, так и выше. Также было обнаружено практически полное совпадение полученных данных и экспериментальных значений.

Количественное совпадение экспериментальных изотерм адсорбции на микропористых активных углях с изотермами, рассчитанными методом молекулярной динамики, полученное нами в работах [18,19] при температурах ниже и выше критических для различных адсорбтивов, показало, что при расчетах необходимо соблюдение трех условий:

-В численном эксперименте необходимо использовать модель щелевидной микропоры конечных размеров (например, 5х5нм.), что позволяет рассчитывать не только равновесные заданному давлению количества молекул в микропоре (m), но и предельное количество молекул (m_s), которое может быть помещено в микропору. Это позволяет сравнивать рассчитанную и экспериментальную изотермы в относительных координатах

$$\frac{m}{m_s} = \frac{a}{a_0} = f(P) \tag{1},$$

где: a, a₀ (моль.кг.⁻¹) –равновесные и предельная величины адсорбции, находимые в физическом эксперименте. Такая организация численного эксперимента дает возможность определять количество модельных микропор в одном килограмме адсорбента и сравнивать рассчитанные и экспериментальные изотермы.

-Различия в энергии адсорбции на микропористых активных углях определяется шириной щелевидной микропоры. Поскольку в реальных адсорбентах наблюдается некоторое, достаточно узкое, распределение микропор по ширинам, изотермы в физическом эксперименте относят к средней эффективной (h) ширине микропор. В теории объемного заполнения микропор (TO3M) [20] был разработан метод расчета (h) на основе определенной методом углового рассеивания электронов связи между характеристической энергией адсорбции (E₀ для бензола) и шириной щели:

$$h(HM) = \frac{24(\kappa \square \mathcal{H}\mathcal{H}\mathcal{H}\mathcal{H}\mathcal{H})}{E_{\mathbf{0}, \delta e H3.}(\kappa \square \mathcal{H}\mathcal{H})}, \qquad \frac{E_{\mathbf{0}, \delta e H3.}}{E_{\mathbf{0}, i}} = \frac{\Pi_{\delta e H3.}}{\Pi_{i}}$$
(2),

где П_і – парахоры

Характеристическая энергия адсорбции определялась при обработке экспериментальных изотерм по уравнению Дубинина-Радушкевича при температурах существенно ниже критической [20], поскольку в широком интервале температур инвариантность E_0 не соблюдается [21]:

$$\ln a_{i} = \ln a_{0i} - \left(\frac{RT}{E_{0i}}\right)^{2} \ln^{2} \frac{P_{is}}{P_{i}}$$
(3)

При молекулярно-динамических расчетах изотерм соотношение (2) для $T < T_{\kappa p.}$ было подтверждено, поскольку совпадение рассчитанных и экспериментальных изотерм наблюдалось при выборе ширины модельной поры в соответствии с этим соотношением. При молекулярно-динамическом расчете абсолютных изотерм необходима одна экспериментальная изотерма на данном микропористом активном угле для расчета эффективной ширины

поры по соотношениям (2). Так, например, расчеты для адсорбции этана, пропана и бутана на микропористом углеродном адсорбенте «нуксит» [18] показали количественное совпадение всех рассчитанных изотерм с экспериментальными при выборе ширины щели (h= 1.0нм.) в соответствии с (2). Изменение ширины щели до значения h=1.3нм. привело к заметному отклонению рассчитанной изотермы от экспериментальной для бутана.

-Для количественного совпадения рассчитанных и экспериментальных изотерм необходимо убедиться, что параметры используемого универсального силового поля для данного адсорбтива (группы адсорбтивов) надежно определены. Так в работе [18] было показано, что при расчетах изотерм адсорбции органических веществ (метан, этилен, бензол, этанол и т д.) количественное совпадение изотерм наблюдается при использовании универсального силового поля OPLS-AA [22]. В общем случае необходимо иметь одну экспериментальную изотерму данного адсорбтива при одной температуре на микропористом активном угле для выбора соответствующего силового поля и последующих расчетов на других активных углях в широком интервале температур.

Методика эксперимента

В связи с выше сказанным для проведения молекулярно-динамических расчетов в ячейку (12x12x12нм.) с подвижными стенками и периодическими граничными условиями помещалась щелевидная микропора, ограниченная квадратными пластинами графена размером 5×5 нм. (рис. 1). Атомы водорода на границах графеновых пластин не показаны.



Рис. 1. Схема модельной ячейки с микропорой. Пояснения в тексте.

Ширина пор варьировалась от 0,7 до 1.3 нм. В ячейку добавлялось около 10000 молекул адсорбтива и проводился расчёт молекулярно-динамических траекторий. В этом случае адсорбция осуществлялась как внутри пор так и на их внешних поверхностях, что хорошо видно из рисунка 3. Отметим структурирование слоев метана у графеновых стенок, как в микропоре, так и на внешних поверхностях.



Рис. 2. Мгновенный снимок распределения молекул метана в ячейке с микропорй.

Элементарный шаг интегрирования уравнения движения составил 1 фс. Длина траектории составила 1нс. Координаты системы сохранялись каждую пикосекунду. Анализ траекторий проводился по последним 500 пикосекундам. Постоянная температура поддерживалась за счёт коллизионного термостата [23], а давление поддерживалось с помощью баростата [24]. Обрезание кулоновских И ван-дер-ваальсовских взаимодействий происходило, если расстояние между атомами составляло больше 1,2 нм. Учёт электростатических взаимодействий дальнего порядка не производился из-за незначительного вклада электростатики в общую энергию системы. В результате расчетов получали равновесные значения m(P) для адсорбции в микропоре и на внешних графеновых поверхностях и Распределение соответствующие давления. плотностей метана при температурах больших и меньших критической показано на рисунке 3а,б.





Рис. 3. Распределение плотностей метана в ячейке: а) (пора 1.1нм.) при 370К ($T>T_{kp}$) и давлениях (бар) в ячейке: 70(\blacktriangle), 200 (\blacklozenge), 633 (\blacksquare), б) (пора 1.1нм.) при 170К ($T<T_{kp}$) Пунктирные линии обозначают графеновые поверхности.

Из рисунка За,б видно, что при T >>T_{кр.} адсорбция (конденсация) метана в поре 1.1нм сопровождается при относительно низких давлениях практически мономолекулярной адсорбцией на двух внешних поверхностях поры. Однако, как и при адсорбции в микропорах, наличие адсорбционного поля приводит к «конденсации» адсорбата и во втором слое при относительно высоких давлениях. На основании этих данных получали равновесные значения чисел молекул в микропорах и в первом слое на внешней поверхности поры m(P) и соответствующие равновесные давления, т.е. изотермы адсорбции в микропорах и изотермы монослойной адсорбции на углеродной поверхности.

Необходимо подчеркнуть, что проведение расчетов в модельных порах конечных размеров отличает нашу методику от большинства аналогичных расчетов, в которых использовались полубесконечные или бесконечные поры. Это обстоятельство улучшало статистические характеристики расчетов, но не позволяло корректно сравнивать рассчитанные и экспериментальные изотермы.

Полученные результаты и их обсуждение

1. Адсорбция газов и паров в микропорах активных углей

Прежде всего отметим, что при переходе к температурам выше критических молекулярно-динамические расчеты позволили решить важную термодинамическую проблему, связанную с нахождением аналогов равновесно согласованных стандартных давлений (P_s) и соответствующей адсорбции (a_0 , m_s) при T<T_{крит}, использованных при выводе уравнения (3) в теории объемного заполнения микропор (TO3M) [20] и уравнений решеточной модели [25] :

$$\ln \frac{X_1(n)[1-Y_1]}{Y_1[1-X_1(n)]} + 2\frac{\varepsilon_{01}}{kT} - \frac{\varepsilon_{11}}{kT} 6X_1(1) - \frac{\varepsilon_{11}}{kT} 12Y_1 = 0$$
(4)

$$\ln \frac{X_1(n)[1-Y_1]}{Y_1[1-X_1(n)]} + \frac{\varepsilon_{01}}{kT} - \frac{\varepsilon_{11}}{kT} 6X_1(1) - \frac{\varepsilon_{11}}{kT} 12Y_1 = 0$$
(4a)

$$\ln \frac{X_1(n)[1 - Y_1]}{Y_1[1 - X_1(n)]} + 1.12 \frac{\overline{\varepsilon}_{01}}{kT} - \frac{\overline{\varepsilon}_{11}}{kT} 9X_1(1) - \frac{\varepsilon_{11}}{kT} 12Y_1 = 0$$
(5)

$$a_1 = a_1^0 \sum_n X_1(n)$$
 (6) $Y_1 = \frac{P}{P^*}$ (7)

В уравнениях (3-7) и далее: а, а₁, а₀ – равновесные при давлении Р и «предельная» при стандартном давлении пара P*=P_sпри T<T_{кр.} и (P*)при T>T_{кр.} адсорбция (моль·кг.⁻¹); E₀ (кДж·моль⁻¹) - характеристическая энергия адсорбции; **a**₁⁰ - емкость монослоя 1-го компонента (моль*кг.⁻¹), Y₁, X₁мольные доли первого компонента в равновесных объемном (в данном случае – вакансионном [26]) и адсорбционном растворах, **ε**₁₁, **ε**₁₁^{*}, **ε**₀₁энергии парного взаимодействия в адсорбтиве, адсорбате и адсорбата с адсорбентом. При монослойной адсорбции на внешней поверхности поры в уравнении (4) необходимо убрать коэффициент 2 при *ε*₀₁/*kT*, (4а).

При использовании ячейки постоянного объема (рис. 2, без баростата) при температурах выше критических после достижении предельной адсорбции

(m_s) в модельной микропоре число молекул в газовой фазе (и, соответственно, давление) резко возрастало с ростом числа добавленных в систему молекул, поскольку поверхностной жидкой фазы не образовывалось.



Рис. 4. Зависимости адсорбции (m) и равновесного давления (P) от числа молекул в ячейке постоянного объема.

Оказалось, что lnP*(T) линейно зависит от 1/T и эта зависимость является продолжением аналогичной зависимости при температурах ниже критической для адсорбтива, как показано на рис. 5.



Рис. 5. Зависимости lnP_s(P*)от обратной температуры для метана (■) и ксенона (●) при температурах ниже и выше критических.

Этот результат позволяет распространить уравнения TO3M (20) и решеточной модели для однослойной (4,6,7) и двуслойной адсорбции (5,6,7) в микропорах [25], полученных ранее для температур, ниже критических, на описание абсолютных изотерм адсорбции газов, что очень важно для современных адсорбционных технологий, поскольку параметры этих уравнений являются весьма информативными характеристиками соответствующих адсорбционных систем.

На рис. 6 приведен пример описания равнениями (3) и (5-7) экспериментальных изотерм адсорбции метана и этилена (все экспериментальные значения здесь и далее взяты из компьютерного банка по адсорбции [27]).



Рис. 6. Описание экспериментальных изотерм адсорбции (пунктирные линии) на активном угле BPL метана ($T_{\kappa p} = 190,55K$) уравнениями (3) ($\blacksquare, \bullet, \bullet,$), и (5-7) (\Box, \circ, \diamond) при температурах 212 (\blacksquare, \Box), 260 (\bullet, \circ), 301K (\bullet, \diamond) и этилена ($T_{\kappa p}$ =282,15K) при 301K уравнениями (3) (\blacktriangle) и (5-7) (Δ).

При молекулярно – динамических расчетах изотерм адсорбции газов в микропорах и на графеновых поверхностях при соблюдении обозначенных выше условий было показано, что так же, как в случае адсорбции паров,
рассчитанные изотермы в микропорах количественно совпадают с экспериментальными. В качестве примеров на рис. 7-9 приведены соответствующие данные для адсорбции метана, этана и пропана.



Рис. 7. Экспериментальные (линии)и рассчитанные($\Diamond, \Box, \Delta, \circ$) изотермы метана ($T_{\text{кр.}}$ =195К) при 170 (\Diamond), 240 (\Box), 303(Δ) и 370(\circ) на ПАУ-10 (ширина поры 1.1нм.)



Рис.8. Экспериментальные (линия) и рассчитанные (о,□) изотермы этана при 293К (о) и 333К (□) на активном угле «Нуксит» (ширина поры 1.2нм.)



Рис. 9. Экспериментальные (линии) и рассчитанные (\Box, Δ, \circ) изотермы пропана при 333 (\Box), 373 (Δ) и 400К (\circ) на активном угле Нуксит (ширина поры 1.2нм.)

Из приведенных данных видно количественное совпадение рассчитанных и экспериментальных изотерм.

Важно подчеркнуть, что дополнительным критерием корректности молекулярно-динамических расчетов изотерм является соблюдение линейной зависимости lna₀ от температуры в широком иртервале температур ниже и выше критических для адсорбтива в соответствии с уравнением Дубинина-Николаева (см. рис. 10, 11)



$$\ln a_0 = a_0(T_0) - \alpha(T - T_0) \quad (8)$$

Рис. 10. Зависимость lga₀ от температуры для адсорбции метана на микропористом угле ПАУ-10 в широком интервале теимператур.



Рис.11. Зависимость $\ln a_0$ от температуры для адсорбции метана (\blacktriangle) и ксенона (\blacksquare) на цеолите NaX.

Отклонение от прямой для метана при T>370K, связанное по-видимому с термическим расширением микропоры, может приводить к изменению параметров силового поля И несовпадению рассчитанной И экспериментальной изотерм, что и наблюдается на рис. 7. Например, в случае кристаллического адсорбента - цеолита такого отклонения не наблюдается (рис. 11). Поскольку в уравнениях решеточной модели также используются равновесно согласованные стандартные условия, корректность использования Р* при сверхкритических температурах подтверждается постоянством параметра Е 01 В широком интервале температур и согласованностью параметров уравнений (3, 5-7) (см. таблицу 1).

Таблица 1. Значения параметра ε_{01} уравнений (5-7), полученные при обработке экспериментальных изотерм адсорбции криптона, ксенона и азота при различных температурах.

T(K)	a ₀ (3)	a ₀ (5-7)	E ₀	ε ₀ / k *10 ⁻³
		криптон		
177,7	13,2	13,2	8,4	-1,02
216,2	11,8	11,9	8,9	-1,07
243,3	11,1	11,1	9,3	-1,13
273,1	10,2	10,2	9,7	-1,08
313	9,6	9,4	10,1	-1,09
353	8,6	8,4	11,2	-1,11
393	7,8	7,5	12,1	-1,09
		ксенон		
177,7	11,4	11,4	10,8	-1,42
216,2	10,9	10,9	10,9	-1,32
243,3	10,2	10,5	11,5	-1,37
273,1	9,7	10	11,7	-1,46
313	8,8	9,3	12,4	-1,41
353	8,2	8,8	12,8	-1,39
393	7,8	8,4	13,3	-1,38
		азот		
177,7	12,0	12,0	8,0	-1,03
216,2	11,0	11,0	8,7	-1,04
243,3	11,0	10,8	8,8	-1,02
273,1	10,6	10,6	8,8	-1,0

Приведенные ваше данные показывают, что численный эксперимент может успешно заменять физический при соблюдении перечисленных выше условий и при температурах выше критических.

2.Адсорбция газов и паров на поверхности графена.

Результаты описания изотерм адсорбции метана и этана на углеродных поверхностях уравнениями (3) и (4а-7) представлены на рис. 12а, а на рис. 12б представлены результаты обработки изотерм в соответствии с уравнением Дубинина – Радушкевича [20].





Рис. 12а,б а) Рассчитанные (т-молекул) (сплошные кривые, первый слой) изотермы метана (●,○ 303К) и этана (■,□ 333К)на удвоенной углеродной поверхности и их описание уравнениями (3) (○,□) и (4а-7) (●,■); б) Обработка изотерм в координатах уравнения (3, ●,■).

Хорошо видно, что уравнения (3) и (4а-7) количественно описывают изотермы монослойной поверхностной адсорбции. Ошибки описания изотерм невелики (1-1.5%) и близки в обоих случаях.

В таблицах 2,3 сравниваются значения параметров уравнений при адсорбции метана и этана на поверхности и в микропоре. Наблюдается удовлетворительное соответствие параметров уравнений (3,4а-7), характеризующих соответствующие адсорбционные системы. Более пологий ход изотерм на поверхности связан с отсутствия взаимодействия со второй стенкой, что в случае уравнения (3) проявляется в уменьшении значений характеристической энергии.

T:	240К		303К		370К	
пара-	пора	поверх-	пора	поверх-	Пора	поверх-
метры		ность		ность		ность
ms	255	240	248	235	239	227
E ₀ /k	-0.81	-0.79	-0.78	-0.79	-0.82	-0.79
E ₀	10.6	7.7	11.2	8.9	12.3	10.1

Таблица 2. Параметры уравнений (3) и (4а-7) для адсорбции метана в

микропоре и на удвоенной поверхности графена (первые слои).

Таблица 3. Параметры уравнений (3) и (4а-7) при адсорбции этана в микропоре и на удвоенной поверхности графена.

Т	273K		293K		333K	
Пара-	пора	Поверх-	пора	Поверх-	Пора	Поверх-
метры		ность		ность		ность
m _s (mol)	209	204	203	196	199	185
ϵ_0/k	-0.74	-0.64	-0.75	-0.65	-0.76	-0.66
E ₀	9,8	9,2	10,4	9,7	10,8	9,1

Интересно отметить. при адсорбции что в отличие OT метана несимметричных молекул этана значения параметра \mathcal{E}_0/k на поверхности меньше аналогичных значений в микропоре за счет разной ориентации молекул этана у поверхности. При этом в соответствии с решеточной моделью [25] значения E_0/k сохраняют постоянные значения при различных температурах. Это означает, что механизмы заполнения монослоя на поверхности И микропоре аналогичны. Необходимы, конечно, В дополнительные сравнительные исследования соответствующих систем.

При температурах ниже критической анализ данных позволяет определить последовательность заполнения слоев адсорбата и сопоставить результаты обработки полимолекулярных изотерм с данными молекулярнодинамических расчетов [28]. В качестве примерав таблицах 4 и 5 приведены соответствующие данные для метана и этана.

P/P*	а(мол) в поре	а _{1пов.} (мол)	а _{2пов.} (мол)	а _{зпов.} (мол)
0,08	266	201	7	1
0,21	289	251	35	6
0,42	304	280	145	57
0,63	304	284	149	50
0,84	305	289	176	78
1	309	297	236	185

Таблица 4. Распределение молекул метана в поре и на удвоенной поверхности графена в поверхностных слоях при 170К (h= 1нм).

Таблица 5. Распределение молекул этана в поре (h=1.2нм.) и на удвоенной поверхности графена в первом и втором слоях при различных температурах, меньших и больших критической (T_{кр}=295K).

Т=273К				Т=313К			Т=333К				
P/P*	а(мол) в поре	а _{1пов.} (мол)	а _{2пов.} (мол)	P/P*	а(мол) в поре	а _{1пов.} (мол)	а _{2пов.} (мол)	P/P*	а(мол) в поре	а _{1пов.} мол	а _{2пов.} мол
0,02	159	107	2	0,02	49	26	0	0,01	30	19	0
0,08	168	115	3	0,04	103	54	2	0,03	59	39	1
0,21	182	144	7	0,09	149	110	5	0,06	119	77	3
0,41	199	177	31	0,18	170	128	17	0,13	148	115	11
0,51	203	184	45	0,36	183	159	41	0,25	168	142	23
0,62	205	189	64	0,53	188	171	64	0,38	176	158	48
0,73	206	198	129	0,71	193	181	109	0,50	183	166	72
0,82	207	202	138	0,89	196	189	143	0,63	185	174	108
1	209	204	142	1	196	192	175	1	191	185	169

Данные таблицы 4,5 позволяют проследить при каких заполнениях первого слоя начинается заполнение второго и третьего слоев, а при адсорбции этана (таблица 5) интересно сравнить заполнение микропор, первых и вторых слоев при переходе от T<T_{кр.} к температурам незначительно превышающим критическую для этана (295К). Отметим, что при температурах, незначительно превышающих критическую для этана, адсорбция во втором слое вносит существенный вклад в общую адсорбцию на поверхности и при относительно низких давлениях, т. е. влияние адсорбционного поля проявляется достаточно заметно.

Результаты описания полимолекулярных изотерм адсорбции метана и этана (двухслойные при T>T_{кр.}) уравнениями БЭТ[29] и Арановича [30] представлены в таблице 6.

Несмотря на то, что определение емкости монослоя (a_m(мол.)) было недостаточно точным, полученные результаты показывают удовлетворительные соответствия при сравнении заданной в численном эксперименте поверхности с поверхностями, полученными при расчете по обоим уравнениям. При этом адсорбционные площадки молекул, рассчитанные с экспериментальной поверхностью, близки и согласуются с литературными данными. Таким образом, метод молекулярной динамики позволяет проводить детальный анализ механизмов монослойной и полимолекулярной адсорбции на «гладких» поверхностях.

Таблица 6. Емкости монослояа_m(молекул.), площадки молекул $S_a(Å^{-2})$ и поверхности графенаS(Å⁻²), найденные в молекулярно-динамическом эксперименте и рассчитанные с экспериментальными $S_a(Å^{-2})$ по уравнениям БЭТ и Арановича.Пояснения в тексте.

	Метан, 170К			Этан, 273К			
S=2500Å^2	а _т (мол.)	$S_a(\text{\AA}^{-2})$	S(Å ⁻²)	а _т (мол.)	$S_a(\text{\AA}^{-2})$	S(Å ⁻²)	
Эксперимент	149	16.78	2500	102	24.5	2500	
БЭТ	146.1	17.11	2450	96.2	26.0	2360	
Аранович	154.8	16.15	2597	95.1	26.3	2329	
	Э	Этан, 313К		Этан, 333К			
Эксперимент	96	26.0	2500	92.5	27.0	2500	
БЭТ	93.6	26.9	2435	90.9	30.9	2275	
Аранович	97.8	25.1	2542	95.5	24.4	2578	

3. Адсорбция смесей газов в микропорах и на поверхности графена

Применительно к адсорбции бинарных смесей газов при условии полного насыщения адсорбционной фазы суммой адсорбатов уравнения решеточной модели для абсолютной монослойной адсорбции компонентов на графеновых поверхностях и при двухслойной адсорбции в микропорах могут быть преобразованы к виду [31]:

$$lnY_{1}(1-X_{1})/X_{1}(1-Y_{1})) - B + \Delta/kT(AY_{1} - 12X_{1}) = 0$$
(9)
Y_{1} = a/Na_{1m} (10)

Где: A=6, N=1и A=9, N =2 для ад на макро- и микропористых адсорбентах, X, Y - мольные доли компонентов в адсорбционной фазе и в растворе, a_{1m} -емкость монослоя, B, Δ/kT – энергетические константы:

 $B = -[\epsilon_{02} - \epsilon_{01} + z_B(\epsilon_{22} - \epsilon_{12})]/kT_{\Delta} = 2\epsilon_{12} - \epsilon_{11} - \epsilon_{22} \quad (11)$

 ε_{0i} , ε_{22} , ε_{11} , ε_{12} -энергии взаимодействия адсорбат – адсорбент и адсорбатадсорбат, $z_{\rm B}$, координационное число, определяющее число молекул в соседнем слое, с которым взаимодействует молекула в данном слое. При монослойной адсорбции $z_{\rm B}$ =0, а при двухслойной $z_{\rm B}$ =3. Различия в энергиях взаимодействия адсорбат – адсорбат в объемной и адсорбционной фазах незначительны и не учитываются в уравнении (9).

При описании адсорбции смесей газов рассчитывались мольные доли компонентов в объемной (Y_i) и адсорбционной (X_i) фазах и фазовые диаграммы (зависимости X_i от Y_i,)

Оказалось, что фазовые диаграммы в микропорах и на графеновых поверхностях практически совпадают. На основании этих данных рассчитаны коэффициенты разделения (К) компонентов смесей:

$$K = \frac{X_1(1 - Y_1)}{Y_1(1 - X_1)}$$
(12),

Причем в качестве первого выбирается более сильно адсорбирующийся компонент.

На рисунках 13а,б приведены в качестве примера рассчитанные изотермы компонентов смесей в микропорах и на графеновых поверхностях и результаты их описания уравнениями (9,10).



Рис. 13а,б. Рассчитанные изотермы адсорбции (а,моль.кг⁻¹) этана (♦) и этилена(■) при 313К и результаты их описания уравнениями (9,10) (○) при адсорбции в микропоре (а) и на двух графеновых поверхностях (б).

Видно, что уравнения решеточной модели количественно описывают изотермы адсорбции в микропорах и на графеновых поверхностях, а параметры уравнений, приведенные в таблице 7, удовлетворительно согласуются. Интересно отметить, что отсутствие второй поверхности при графеновых поверхностях приводит адсорбции на к небольшому уменьшению плотности упаковки молекул и, как следствие этого, к тому, что изотермы адсорбции на графеновых поверхностях идут ниже соответствующих изотерм в микропорах. При этом параметры уравнений, характеризующие различие энергий взаимодействия адсорбатов друг с другом и с адсорбентом, практически не различаются.

Таблица 7. Параметры уравнений решеточной модели для адсорбции при 313К компонентов смесей: этана и этилена, в микропорах и на графеновых поверхностях

Параметры	Этан	Этан	Этилен	Этилен
	пора	пов.	Пора	пов.
a ₀	5.60	5.29	6.12	5.70
Δ/kT	1.49	1.48	1.96	1.98
В	2.67	2.66	2.15	2.11

Практическую важность таких расчетов подтвердим на примере разделения смесей легких углеводородов с метаном.

Содержание легких углеводородов в природном газе отдельных газовых месторождений России составлет 1-5% а, иногда, и более. Поскольку легкие углеводороды являются ценными компонентами для химической промышленности, важной и актуальной является задача их извлечения из газа. Поскольку основные затраты при адсорбционном природного разделении связаны регенерацией адсорбентов, особый интерес представляют технологии так называемых «безрегенерационных» методов, в которых разделение компонентов основано на изменении коэффициентов разделения компонентов смеси при периодическом изменении температуры или давления разделяемой смеси в адсорбционных установках (колоннах). Подробное описание таких технологий применительно к разделению смесей электролитов описано в обзорах [32,33].

В связи с необходимостью разработки технологий безрегенерационного адсорбционного выделения этана, пропана и бутана из смесей (1-5%) с природным газом, методом молекулярной динамики рассчитаны зависимости адсорбированных количеств и коэффициентов разделения компонентов бинарных смей метана с этаном, пропаном и бутаном от состава смесей,

температуры и давления. В качестве примера приведем данные для смеси бутан-метан:

Таблица 8. Адсорбированные количества (ммоль-г⁻¹) и коэффициенты разделения про адсорбции смесей бутана и метана на угле ЛЦН при различных давлениях и температурах.

T=273K	Содержа	ние метаї мол.%	на - 95	Содерж	ание метан мол.%	ia - 97	Содержание метана мол.%		a - 99
р, атм	Метан, адс. ммоль.г ^{.1}	Бутан, адс. ммоль.г ⁻¹	Коэфф. разд.	Метан, адс. ммоль.г ⁻¹	Бутан, адс. ммоль.г ⁻¹	Коэфф. разд.	Метан, адс. ммоль.г ^{.1}	Бутан, адс. ммоль.г ⁻¹	Коэфф. разд.
10	4,1	0,2	1,2	4,5	0,3	2.3	4,5	0,1	3,1
35	7,2	1,0	3,3	8,3	0,7	3,8	8,7	0,2	4.0
70	7,9	2,3	12,2	8,5	1,1	8,7	9,1	0,5	6,2
100	7,8	2,7	14,9	10,0	1,4	9,5	11,6	0,7	12,7
T=303K	Содержа	ние мета мол.%	на - 95	Содерж	ание метан мол.%	ia - 97	Содерж	ание метан мол.%	a - 99
р, атм	Метан, адс. ммоль.г ⁻¹	Бутан, адс. ммоль.г ⁻¹	Коэфф. разд.	Метан, адс. ммоль.г ⁻¹	Бутан, адс. ммоль.г ⁻¹	Коэфф. разд.	Метан, адс. ммоль.г ⁻¹	Бутан, адс. ммоль.г ⁻¹	Коэфф. разд.
10	2,6	0.2	1,9	2,8	0,3	4.2	2,9	0.1	3,6
35	6,0	1,1	3,3	6,3	0,8	5.9	6,9	0,2	4,0
70	6,5	2,3	12,2	7.5	1.2	9.6	8,9	0,4	8,3
100	6,7	2,6	14,7	8,5	1,4	11,7	9,8	0,4	9,2
T=333K	Содержа	одержание метана - 95 мол.%		Содержа	ание метан мол.%	ia - 97	Содерж	ание метан мол.%	a - 99
р, атм	Метан, адс. ммоль.г ^{.1}	Бутан, адс. ммоль.г ⁻¹	Коэфф. разд.	Метан, адс. ммоль.г ⁻¹	Бутан, адс. ммоль.г ⁻¹	Коэфф. разд.	Метан, адс. ммоль.г ⁻¹	Бутан, адс. ммоль.г ⁻¹	Коэфф. разд.
10	1.9	0,4	4,6	1,8	0.3	5,9	2,1	0,2	6,7
35	4,9	0,8	4,8	5,0	0,7	6,2	5,2	0,3	7,3
70	5,3	2,2	13,1	6,5	1,2	10,4	7,4	0.4	8,1
100	5,9	2,4	13,6	7.1	1,5	12,6	8,3	0.5	11,2

Интересно проанализировать зависимости плотности адсорбатов в модельной поре от ширины поры и размеров молекул. Известно, что средняя плотность адсорбатов (ρ) для небольших молекул может быть больше, а для Очевидно, что на основе рассчитанных изотерм при различных температурах относительно больших молекул меньше плотности соответствующих жидких адсорбтивов. В таблице 9 сопоставлены значения плотностей для различных адсорбатов и ширин пор, рассчитанные при их полном заполнении, т.е. для значений **m**_s. При расчетах плотностей учитывался свободный объем микропор: для определения их ширины (d*) из значений **d**, соответствующих

расстоянию между центрами атомов углерода, образующих "стенки" поры, вычиталось два радиуса атомов углерода (0.15нм).

В хорошем соответствии с экспериментальными данными рассчитанные плотности адсорбированных этанола, бензола, пропана, бутана меньше, а этана и пропена больше плотностей соответствующих жидкостей и приближаются к ним при увеличении ширины поры.

Таблица 9. Плотности адсорбатов при предельном заполнении модельных микропор при 303К (этанол, бензол) и 293К (этилен - н-бутан)

d*,нм	Этанол	Бензол	Этилен	Этан	Пропен	Пропан	н-Бутан
0.85	0.60	0.73	0.41	0.42	0.61	0.45	0.52
1.45	0.73	0.85	-	-	-	0.49	-
ρ _{жид.}	0.783	0.868	-	0.350	0.514	0.500	0.579

В связи с проблемой адсорбционного аккумулирования метана мы рассчитали зависимость средней плотности метана от ширины микропор активного угля, разделенных одной и двумя углеродными стенками.



Рис. 14. Зависимости плотности метана от ширины однослойных (сплошная кривая) и двуслойных (пунктирная кривая) щелевидных микропор при максимальном заполнении и T=300K.

Оказалось, что **при заданном объеме микропор** наибольшая адсорбция метана может быть получена при ширине щели 10-12 ангстрем. Подобные результаты можно получать только расчетными методами.

Интересно отметить дополнительно, что в случае образования межмолекулярных водородных связей может быть проведен количественный топологический анализ молекулярных наноструктур адсорбированных в модельной поре активного угля спиртов в зависимости от ширины микропоры и температуры.

Анализ проведен предложенным авторами ранее методом (МДТГ), основанном на сочетании молекулярно-динамических расчетов и теории графов и позволяющего распознавать и запоминать все молекулярные наноструктуры, наблюдаемые на каждом мгновенном снимке молекулярнодинамической траектории, усреднять данные для любого количества таких снимков, представляя таким образом «усредненные» концентрации ассоциатов (димеров, тримеров и т. д.), и затем определять концентрации и характеристики изомеров (например, цепочек, разветвленных цепочек, циклов и т. д.), длины связей, углы и т. д. в каждой группе ассоциатов [35]. В качестве примера на рис. 15,16 приведены данные для этанола в микропорах и в растворе, которые ясно показывают влияние ограничений, накладываемых структурой микропоры на распределение молекулярных

наноструктур ассоциатов.



Рис. 15. Массовые доли ассоциатов (%), содержащих N молекул этанола, в зависимости от температуры; потенциал OPLS-AA: а) пора шириной 1,0 нм, 128 молекул в системе (в среднем, в поре – 84, 75, 71 молекула, соответственно)



Рис. 16. Массовые доли ассоциатов (%), содержащих N молекул этанола, в зависимости от температуры; потенциал OPLS-AA.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Отметим, что численный эксперимент имеет очевидные преимущества по сравнению с физическим. Например, в численном эксперименте получают изотермы абсолютной адсорбции, в то время как в физическом эксперименте всегда получают избыточные изотермы, которые нужно пересчитывать в абсолютные на основе модели адсорбционной фазы, а определение абсолютных изотерм при адсорбции бинарных смесей усложняется необходимостью аналитического определения состава равновесных фаз. Физический эксперимент требует значительных затрат рабочего времени сотрудников, специальных, достаточно сложных установок для снятия изотерм при высоких температурах и давлениях, что приводит к техническим ограничениям, не позволяющим, например, снимать изотермы таких веществ как этанол, бензол и т.п. при сверхкритических температурах.

Проведенный анализ показывает, что метод молекулярной динамики позволяет не только заменять и расширять данные трудоемкого физического эксперимента при изучении адсорбционных равновесий на углеродных адсорбентах, но и является важным инструментом изучения механизмов адсорбционных процессов на молекулярном уровне.

Литература

- Wenhui S., Jun Y., Jingsheng M., Aifen L., Yang L., Hai S., Lei Z. //Fuel 215, 196–203 (2018)
- Yu L., Yanming Z., Wu L., Jianhua X., Yang W., Jiahong L., Fangui Z.// J. Nat. Gas Sci. Eng. 30, 119-126 (2016)
- Mosher K., He J., Liu Y., Rup E., Wilcox, //J. Int. J. Coal Geol. 109–110, 36-44 (2013)
- 4. Jiang W., Lin W. //J. Nat. Gas Sci. Eng. 49, 241-249 (2018)
- 5. Wu H., Chen H., Liu H. //J. Phys. Chem. C. 119, 13652–13657 (2015)
- 6. Sharma A., Namsani S., Singh J.K. //Mol. Sim. 41, 414-422 (2014)

- Szczęśniak B., Choma J., Jaroniec M. //Adv. Colloid Interface Sci. 243, 46-59 (2017)
- Zhao X., Kwon S., Vidic R.D., Borguet E., Johnson J.K.// J. Chem. Phys. 117, 7719 (2002)
- Jiang S., Rhykerd C.L., Balbuena P.B., Pozhar L.A., Gubbins K.E.// Fund. Ads. 80, 301-308 (1993)
- 10. Aranovich, G., Donohue, M.// J. Colloid Interface Sci. 194, 392-397 (1997)
- 11.Sha H., Faller R.// Comput. Mater. Sci. 114, 160-166 (2016)
- 12. Abbaspour M., Akbarzadeh H., Salemi S., Sherafati, M. // J. Mol. Liq. 222, 915-922 (2016)
- Dawid A., Gorny K., Wojcieszyk D., Dendzik Z., Gburski Z.// Spectrochim. Acta A. 129, 594-600 (2014)
- 14.Maiga S.M., Gatica S.M.// Chem. Phys. 501, 46-52 (2018)
- 15.Cracknell R.F., Nicholson D., Quirke N.// Mol. Phys. 80, 885–897 (1993)
- 16.Tan Z., Gubbins K.E.// J. Phys. Chem. 96, 845–854 (1992)
- 17. Firouzi M., Sahimi M.// Transp.Porous.Med. 115, 30 (2016)
- Tolmachev A.M., Anuchin K.M., Kruchenkova N.G., Fomkin A.A.// Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 47, № 2, 150-155 (2011)
- Толмачев А.М., Фоменков П.Е., Гумеров М.Р., Кузнецова Т.А.
 //Физикохимия поверхности и защита материалов, 56, № 1, 8-12 (2020)
- 20. Dubinin M.M.: Progress in surface and membrane science. N Y: Acad. Press. 9, 1 (1975)
- Толмачев А.М., Фоменков П.Е., Кузнецова Т.А., Гумеров М.Р. // /Физикохимия поверхности и защита материалов, 56, №5, 459- 462 (2020)
- 22. Jorgensen W.L., Maxwell D.S., Tirado-Rives J.// J. Am. Chem. Soc. **118**, 11225–11236 (1996)
- 23. Grest, G.S., Kremer K.// Phys. Rev. A, 33, 3628-3631(1986)
- 24. Feller S.E., Zhang Y., Pastor R.W.// J.Chem. Phys.103, 4613 (1995)

- 25. Tolmachev A.M., Kuznetsova T.A., Kruchenkova N.G., Fomenkov .П.E. // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. **53**, 786-792 (2017)
- 26. Aranovich G.L. // J. Colloid Interface Sci. 141, 30 (1991)
- 27. Tolmachev A.M., Godovikov I.A., Kuznetsova T.A., Kruchenkova N.G.:// http://adsbank.chem.msu.ru
- 28. Гумеров М.Р., Фоменков П.Е.,Кузнецова Т.А., Толмачев А.М.// Prot. Met. Phys. Chem. Surf. **56**, № 5, 875-878 (2020).
- 29. Brunauer S.: The adsorption of gases and vapors. Oxford Univ.Press. (1943)
- 30. Aranovich, G.L.//Russ. J. Phys. Chem. 62, 3000. (1988)
- 31.Гумеров М.Р.,Фоменков П.Е.,Кунецова Т.А., Толмачев А.М.// Физикохимия поверхности и защита материалов, **56**, № 5, 459-462 (2920).
- Khamizov R. Kh., Ivanov V.A., Madani A.A. // Reactive and Functional Polimers, 70, 521-530 (2010)
- Khamizov R. Kh., Ivanov V.A., Tikhonov N.A. //Ion Exchange and Solvent Extraction: Series of Advances. 20, Chapte 5.(1910).
- 34. Толмачев А.М., Гумеров М.Р., Кузнецова Т.А.// Физикохимия поверхности и защита материалов, **56**, №6, 591-594, (2020)
- 35. Толмачев А.М., Хондарь Г.О., Анучин К.М., Кучеров А.В., Богдан А.В.//Коллоидный журнал, 71, № 9,844-857(2009).

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
ГЛАВА 1	
В.В. Самонин, М.Л. Подвязников, Е.А. Спиридонова	
ПЕРСПЕКТИВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ПРИМЕНЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ СОРБИРУЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ	5
ГЛАВА 2	
Петухова Г.А., Гурьянов	
ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ	
АКТИВНЫХ УГЛЕЙ НА ОСНОВЕ ФУРФУРОЛА	32
ГЛАВА З	
В.И.Дударев	
СИНТЕЗ, ИСЛЕДОВАНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ	
АДСОРБЕНТОВ ИЗ ИСКОПАЕМЫХ УГЛЕЙ	61
ГЛАВА 4	
И.Е. Меньщиков, А.А. Фомкин, А.В. Школин, Е.В. Хозина	
УГЛЕРОДНЫЕ АДСОРБЕНТЫ ДЛЯ ХРАНЕНИЯ	
ПРИРОДНОГО ГАЗА МЕТАНА: ГЕНЕЗИС, СИНТЕЗ,	0.1
ПОРИСТОСТЬ, АДСОРЬЦИЯ	91
ГЛАВА 5	
Мухин В.М.	
АКТИВНЫЕ УГЛИ: ОТ ПРОТИВОГАЗОВ К ЗАЩИТЕ	
ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ	133
ГЛАВА 6	
Ткачев А. Г., Меметова А.Е., Меметов Н.Р., Блохин А. Н.,	
Пасько Т. В., Бабкин А.В	
ПЕРСПЕКТИВНЫЕ АДСОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ	
ВЫСОКОПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР	158

ГЛАВА 7

Пьянова Л.Г., Лаг	вренов А.В., Дроздо	ов В.А., Седанова	n A.B.	
СИНТЕТИЧЕСКИ	Е УГЛЕРОДНЫЕ С	ОРБЕНТЫ		
МЕДИЦИНСКОГО КОМПЛЕКСНОЙ) НАЗНАЧЕНИЯ: ИММУННОЙ ЗАЩ	ОТ ГЕМОСОРЕ ИТЫ	бции до	190
ГЛАВА 8				
Е.А. Фарберова, А	А.Н. Цуканова, Н.І	В. Лимонов, Б.А.	Дубовик	
влияние отд	ЕЛЬНЫХ ФАКТ	ОРОВ НА КА	ЧЕСТВО	
УГЛЕРОДНОГО	ХИМИЧЕСКО	ОГО ПОГЛО	ТИТЕЛЯ	
АММИАКА	И СЕРОВО	ЭДОРОДА	МАРКИ	220
«КУПРАМИТ».				220
ГЛАВА 9				
А.А. Фомкин, А.В	. Школин, И.Е. Ме	ньщиков		
АДСОРБЦИОННА	Я ДЕФОРМАЦИЯ	МИКРОПОРИСТ	ЫХ	
УГЛЕРОДНЫХ А	ДСОРБЕНТОВ ПІ	РИ АДСОБЦИИ	ГАЗОВ И	
ПАРОВ				250
ГЛАВА 10				
А.М. Толмачев	, П.Е. Фоменков,	Т.А. Кузнецов	a	
ИССЛЕДОВАНИЕ	С СТРУКТУРЫ	И АДСОРБЦ	ИОННЫХ	
СВОЙСТВ МИ	КРОПОРИСТЫХ	АКТИВНЫХ	УГЛЕЙ	270
МЕТОДОМ МОЛЕ	ЕКУЛЯРНОЙ ДИНА	МИКИ		

<u>Для заметок</u>

<u>Для заметок</u>

<u>Для заметок</u>

СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТОВ

Научное издание

Издано в авторской редакции и корректуре

Подписано в печать 02.12.2021. Формат 60х90 1/16. Усл. печ. л. 19,5. Тираж 100 экз. Заказ № 1458.

Отпечатано в ООО «Издательский дом «Граница» 123022 Москва, ул. 1905 года, д. 7, стр. 1. +7 499 259-88-13, +7 495 971-00-75. E-mail: granica_publish@mail.ru