

*М. АЛАЛІ*, асп., НТУ «ХП»

## **СПОСОБИ ОТРИМАННЯ НАНОСОРБЕНТІВ НА ОСНОВІ ВУГЛЕЦЕВИХ МАТЕРІАЛІВ**

Вуглецеві матеріали знаходять широке застосування в різних галузях науки і техніки. Їх застосовують в аерохімічній, хімічній, нафтохімічній, в металургійній промисловості, в машинобудуванні, в будівництві, у медицині. Вуглецеві матеріали також використовуються при вирішенні екологічних проблем як носії каталізаторів і сорбентів. В результаті активації та додаткової модифікації вироблено біпористий вуглецевий матеріал, утворений шарами вуглецю, між якими знаходяться порожнечі з газифікованого вугілля. представлено способи отримання наносорбентів на основі вуглецевих матеріалів. Визначено основні напрямки досліджень в сфері синтезу вуглецевих адсорбентів на основі вуглецевих нановолокон.

**Ключові слова:** вуглецеві матеріали, нанотрубки, наносорбенти, каталізатори.

### **Постановка проблеми.**

Останні роки приділяється велика увага матеріалам на основі вуглецю. Вироби на їх основі мають високу міцність при малій вазі, стійкі до впливу як високих, так і низьких температур, хімічних агентів, мають прийнятну електропровідність.

Вуглецеві матеріали знаходять широке застосування в різних галузях науки і техніки. Їх застосовують в аерохімічній, хімічній, нафтохімічній, в металургійній промисловості, в машинобудуванні, в будівництві, у медицині. Вуглецеві матеріали також використовуються при вирішенні екологічних проблем як носії каталізаторів і сорбентів.

Особливе місце серед вуглецевих матеріалів займають високопористі тіла, що мають розвинену поверхню. До таких належать активне вугілля, сажа, терморозширений графіт, сибуніт та інші матеріали, отримані на основі вуглецю.

### **Сучасний стан проблеми.**

Недоліком активних вугілля, що мають розвинену пористу структуру, є низька стабільність в середовищах окисників [1]. Сажа є одним з основних компонентів композиційних матеріалів, це пов'язано з її адсорбційними властивостями, однак для приготування каталізаторів сажа практи-

© М. Алалі. 2015

чно не застосовується [2]. Сибуніт за своїми структурними параметрами суттєво відрізняється від відомих вуглецевих матеріалів [3]. Завдяки високій питомій поверхні він представляє інтерес як адсорбент і носій каталізаторів. Але галузь його застосування обмежена невисокою стійкістю до окисної корозії. Висопористими вуглецевими матеріалами (ВМ) є також вуглецеві нанотрубки і нановолокна.

До вуглецевих нановолокон можна віднести і матеріал, що утворюється в результаті термokatалітичного розкладу вуглеводнів або диспропорційнування монооксиду вуглецю на поверхні заліза, кобальту, нікелю та ін. [4]. Слід зазначити, що раніше ВМ розглядали як небажаний продукт, що приводить до дезактивації каталізаторів переробки вуглеводневої сировини і СО-вмістних газів. В останні роки, у зв'язку з появою перспективи практичного використання ВМ, ставлення до нього змінилося. Про це свідчать численні публікації вітчизняних і зарубіжних журналів [5]. Завдяки поєднанню вуглецевої та металеві складових ВМ має цілий ряд цінних фізико-хімічних властивостей: високу адсорбційну поверхню, електропровідність, магніточутливість. Такий набір властивостей дозволяє розглядати його як посилюючий наповнювач полімерних матриць, носій каталізаторів, адсорбент для вилучення компонентів з газоподібних і рідких потоків [6], акумулятор водню для паливних систем двигунів внутрішнього згорання. Можливість застосування ВМ за зазначеними напрямками в кожному конкретному випадку пов'язана з набором певних властивостей.

Разом з тим, незважаючи на великі перспективи ВМ, інформація про його характеристики або матеріали, отримані на його основі, представлена у літературі недостатньо. У кращому випадку повідомляється про адсорбційні поверхні продукту, склад сплаву, на якому він синтезований і, іноді, про його магнітні характеристики. Можливо, причиною цього є широкий діапазон варіювання характеристик ВМ і впливу на них умов синтезу. В даний час, очевидно, найбільш реальним є використання ВМ як сорбент чи носій каталізаторів. Останнім часом вуглецеві матеріали все частіше розглядаються як носії каталізаторів хімічних і нафтохімічних процесів.

В останні два десятиріччя з'явилися публікації [7], пов'язані з новим класом композиційних вуглець-вуглецевих матеріалів, що отримав назву

сібуніт, що був розроблений в Інституті каталізу ім. Г.К. Боресков СО РАН та отриманий на основі сажі (марки П-234, П-267, П-514, П-803). Цей ВМ за своєю структурою принципово відрізняється від відомих вуглецевих сорбентів і є новим класом пористих ВМ [7].

#### **Мета і основні задачі дослідження.**

В даній роботі *об'єктом дослідження* став вуглецевміщуючий сорбент – сібуніт. *Предмет дослідження* – оцінка процесів сорбції нафтопродуктів з водної поверхні. *Метою даної роботи* є отримання вуглецевміщуючої речовини, що володіє сорбуючою дією

*Наступні задачі:*

- порівняти властивості сібуніту з іншими сорбентами.

#### **Матеріали досліджень.**

Для отримання сібуніту сажу попередньо формують у гранули переважно у вигляді шарів, орієнтованих до поверхні базальними гранями графітової структури, повторюючи рельєф матриці сажі. Для регулювання фізико-хімічної природи поверхні з метою досягнення певних властивостей носія отриманий сібуніт модифікують, тобто піддають термообробці, і додатково ущільнюють шпарини. Високотемпературну обробку проводять в контрольованих середовищах при температурах 2200 – 3000 °С протягом 1 години, що дозволяє не тільки регулювати хімічний склад поверхні, а також призводить до часткової графітації сібуніта і відкриває шлях до отримання високопористого графітоподібного матеріалу. Далі сібуніт додатково покривають піровуглецем. Така обробка дозволяє отримати вуглецевий носій (з мікро- і мезопорами), будова поверхневого шару якого аналогічна будові поверхні широкопористого вуглецевого композиту (з макро- і мезопорами).

Особливістю методу додаткового ущільнення піровуглецем є істотне збільшення механічної міцності носія при збереженні високої питомої поверхні. Крім того, нанесення ПВ на зовнішній шар гранули сібуніта не змінює пористої структури його внутрішньої частини, а створює зовнішній шар, що захищає його від стирання. Треба відзначити, що при відкладенні піровуглецю на сажі заповнення пористого простору вихідної матриці піролітичним вуглецем до залишкового об'єму шпарин  $0,1 \text{ см}^3/\text{г}$  призводить до значного зниження і часткового вирівнювання питомої пове-

рхні композитів. Зміна характеристик сибуніта відбувається також при його активації. Дослідження зразків з різним ступенем активації методами низькотемпературної адсорбції азоту та ртутної порометрії дозволяє виявити характерні особливості формування тонких пор. На початковому етапі активації відбувається утворення ультрамікрошпарин з міцністю такого традиційного мінерального носія, як силікагель ( $200 \text{ кг/см}^2$ ).

### **Результати роботи.**

Таким чином, в результаті активації та додаткової модифікації вироблено біпористий ВМ, утворений шарами вуглецю, між якими знаходяться порожнечі з газифікованого вугілля. Схема отримання сибуніта дозволяє регулювати всі його структурні та текстурогенні властивості в широких межах. Наприклад, розмір макрошпарин регулюється на стадіях уплотнення дисперсністю технічного вуглеводню і ступенню уплотнення сажи піровуглеводнем ( $m_{\text{пв}}/m_{\text{гн}}$ ), розмір та об'єм мезошпарин регулюються поїдбором дисперсності вуглецю, ступенем уплотнення і обгара композита при активації.

Отриманий на основі сажі сибуніт має наступні характеристики: питома поверхня варіюється в межах  $320 + 600 \text{ м}^2/\text{г}$ , істинна густина –  $2050 + 2170 \text{ кг/м}^3$ , насипна вага –  $400 - 600 \text{ кг/м}^3$  середній розмір пор становить  $12 + 20 \text{ нм}$ , обсяг пор –  $0,27 + 0,32 \text{ см}^3/\text{г}$ , міжплощинна відстань –  $3,4 + 3,56 \text{ А}$ , розмір кристалітів графіту рівний  $40 - 180 \text{ А}$ ,  $35 + 140 \text{ А}$ .

Відмінні риси даного типу висопористого вуглецевого матеріалу – регульована питома поверхня, хімічна і термічна стабільність, механічна міцність, висока активність і термін служби приготованих на них катализаторів, можливість багаторазової регенерації, що задається і відтворна пориста структура. Цей вуглецевий матеріал поєднує в собі властивості графіту (хімічна стабільність і електропровідність) з властивостями активних вугіль (висока питома поверхня та сорбційна ємність) [7].

В останні роки часто згадується ще один вид високодисперсних вуглецевих матеріалів, відомих як вуглецеві нановолокна, вуглецеві нанотрубки, волокнистий вуглець, каталітичний філаментарний вуглець та ін.

Одним з найбільш перспективних напрямків використання ВМ є застосування його як носія катализаторів, сорбенту і акумулятора водню та  $\text{CO}_2$ . (табл.1).

Таблиця 1. Здатність вуглецевих матеріалів сорбувати CO<sub>2</sub>

Сорбент	Адсорбційна поверхня, м <sup>2</sup> /г	Тиск, МПа	Сорбційна ємкість, ммоль/г	Необоротна адсорбція	
				ммоль/г	%
Вугілля марки А	690	0,121	1,294	0,561	43,3
		0,507	3,509	1,366	38,9
		1,006	4,214	1,813	43,0
Сібуніт	350	0,109	0,179	0,018	9,9
		0,514	0,696	0,054	7,7
		1,028	0,973	0,128	13,1
Сілікагель	333	0,116	0,494	0,011	2,2
		0,505	0,919	0,049	5,3
		1,029	1,357	0,138	10,2

Порівняння проводили з адсорбуючими властивостями вугілля та сілікагелю. Робота [5] присвячена порівнянню каталітичної активності залізних і залізо-мідних каталізаторів в реакції гідрування етилену. В якості носіїв використовувалися вуглецеві волокна, активоване вугілля, у тому числі у-А1203.

Слід зазначити, що сам ВМ також проявляє каталітичні властивості. В роботі [5] показано, що ВМ каталізує процес окислення етанолу в ацетальдегід.

Розвинена поверхня ВМ і його незвичайна морфологія дозволяють застосовувати сібуніт в якості матеріалу для адсорбції і виділення одного або кількох компонентів з газових і рідких потоків. Одним з традиційних методів, використовуваних для видалення органічних і мінеральних домішок з рідких сумішей, є адсорбція активованим вугіллям.

Недоліком активованого вугілля є швидке насичення його молекулами води, що призводить до зменшення адсорбційного об'єму [8].

Таким чином, модифікуванням можна варіювати властивості отриманих вуглецевих продуктів у необхідному напрямку. Модифікація ВМ дозволить отримати на його основі високоадсорбційний вуглецевий матеріал.

### **Висновки.**

В результаті роботи представлено способи отримання наносорбентів на основі вуглецевих матеріалів. З урахуванням вищевикладених відомостей було визначено основні напрямки досліджень, які полягають у розробці тех-

нології синтезу вуглецевих адсорбентів на основі вуглецевих нановолокон і встановлення взаємозв'язку між характеристиками отриманих вуглецевих адсорбентів і умовами їх утворення.

**Список літератури:** 1. *Киселев А.А.* Вуглецеві адсорбенти та їх застосування в промисловості / *А.А. Киселев, В.А. Галкін* // М., Наука. 1983. – С. 299 – 311. 2. *Крічко А.А.* Каталізатором на основі активованого вугілля / *А.А. Крічко* // Підсумки науки і техніки ВІНІТІ. Технол. орг.веществ. 1987. – т. 4. – С. 95 – 102. 3. *Михайлова А.В.* Освіта ВУ при взаємодії оксидів вуглецю з метаном / *А.В. Михайлова, А.М. Алексєєв* // Теоретич. основи хім. технології. 1996. – Т.30. – № 2. – С.195 – 199. 4. *Pat. 5653951 США A23D9/00, C11B3/00.* Storage of gidrogen in layered nanostrures/ *Razam Abd, Ananthan Krishnan* Sime Darby Research Sdn. Bhd. – № 971,449; заявл: 31.12.1998, опубл: 15.07.1999. 5. *Nisha J.* Adsorption and catalytic properties of single-wall carbon nanohorns. / *J. Nisha* // J. Chem.phys. Lett. 2000. – v. 328. – P.381 – 386. 6. *Плаксін Г.В.* Дослідження особливостей графітизації пористих вуглецевих композитів на основі сажі різної дисперсності. / *Г.В. Плаксін, В.Ф. Суровикино* // Кінетика і каталіз. 1997. – Т. 38. – № 6. – С.929 – 934. 7. *Семіколенов В.А.* Сучасні підходи до приготування каталізаторів Pd на вугіллі / *В.А. Семіколенов* // Успіхи хімії. 1992. – т. 61. – С. 320 – 331. 8. *Planeix J.* Application of carbon nanotubes as supports in heterogeneous. / *J. Planeix* // J. Amer. Chem. Soc. 1994. – v. 116. – P. 7935 – 7939.

**Bibliography (transliterated):** 1. *Kiselev A.A.* Vuglecevi adsorbenti ta ih zastosuvannja v promislovosti / *A.A. Kiselev, V.A. Galkin* // Moscow, Nauka. – 1983. – P. 299 – 311. 2. *Krichko A.A.* Katalizatorom na osnovi aktivovanogo vugillja / *A.A. Krichko* // Pidsumki nauki i tehnik VINITI. Tehnol. org.veshhestv. – 1987. – t. 4. – P. 95 – 102. 3. *Mihajlova A.V.* Osvita VU pri vzaemodii oksidiv vuglecju z metanom / *A.V. Mihajlova, A.M. Alekseev* // Teoretich. osnovi him. tehnologiyi. – 1996. –Т. 30. – No. 2. – P. 195 – 199. 4. *Pat. 5653951 SShA A23D9/00, C11B3/00.* Storage of gidrogen in layered nanostrures / *Razam Abd, Ananthan Krishnan* Sime Darby Research Sdn. Bhd. – № 971,449; zajavl: 31.12.1998, opubl: 15.07.1999. 5. *Nisha J.* Adsorption and catalytic properties of single-wall carbon nanohorns. / *J. Nisha* // J. Chem.phys. Lett. 2000. – No. 328. – P. 381 – 386. 6. *Plaksin G.V.* Doslidzhennja osoblivostej grafitezacii poristih vuglecevih kompozitiv na osnovi sazhi riznoï dispersnosti. / *G.V. Plaksin, V.F. Surovikino* // Kinetika i kataliz. – 1997. – Т. 38. – No. 6. – P. 929 – 934. 7. *Semikolenov V.A.* Suchasni pidhodi do prigotovannja katalizatoriv Rd na vugilli / *V.A. Semikolenov* // Uspihimi himiï. 1992. – No. 61. – P. 320 – 331. 8. *Planeix J.* Application of carbon nanotubes as supports in heterogeneous. / *J. Planeix* // J. Amer. Chem. Soc. – 1994. – No. 16. – P. 7935 – 7939.

*Поступила (Received) 27.02.15*