

ЕҢБЕК ҚЫЗЫЛ ТУ ОРДЕНДІ  
«Ә. Б. БЕКТҰРОВ АТЫНДАҒЫ  
ХИМИЯ ҒЫЛЫМДАРЫ ИНСТИТУТЫ»  
АКЦИОНЕРЛІК ҚОҒАМЫ

# ҚАЗАҚСТАННЫҢ ХИМИЯ ЖУРНАЛЫ

---

---

## ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ КАЗАХСТАНА

---

---

### CHEMICAL JOURNAL of KAZAKHSTAN

АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО  
ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ  
«ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКИХ НАУК  
им. А. Б. БЕКТУРОВА»

**4 (60)**

ОКТАБРЬ – ДЕКАБРЬ 2017 г.  
ИЗДАЕТСЯ С ОКТАБРЯ 2003 ГОДА  
ВЫХОДИТ 4 РАЗА В ГОД

АЛМАТЫ  
2017

*А. Р. КЕРИМКУЛОВА<sup>1</sup>, С. АЗАТ<sup>1</sup>, М. Р. КЕРИМКУЛОВА<sup>1</sup>,  
I. S. BEREZOVSKAYA<sup>2</sup>, P. LODEWYCKX<sup>2</sup>, L. FERNANDEZ VELASCO<sup>2</sup>, З. А. МАНСУРОВ<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Институт Проблем Горения, Алматы, Республика Казахстан

<sup>2</sup>Royal military Academy, Brussels, Belgium.

E-mail: almusha\_84@mail.ru

## УГЛЕРОДНЫЕ СОРБЕНТЫ ДЛЯ СОРБЦИИ ПАРОВ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

**Аннотация.** Исследована адсорбция воды на поверхности материалов для оценки химии поверхности адсорбентов и сорбция паров органических веществ углеродными сорбентами. Получены три вида углеродных сорбентов для исследования адсорбции воды на поверхности. Проведены исследования по сорбции паров н-гептана. В результате было выявлено, что 2 г образца S 9 может удерживать пары н-гептана более 5 мин, 3 г 10 мин, 4 г – 15 мин. Также 3 г образцов S3 и S10 удерживают пары н-гептана 10 и 6 мин.

**Ключевые слова:** адсорбция, рисовая шелуха, углеродные сорбенты, химическая активация, пористая структура, удельная поверхность

**Введение.** Проблема защиты окружающей природной среды от загрязнений – одна из важнейших задач современности. В связи с этим возрастает роль инженерной экологии по разработке и совершенствованию технических средств защиты атмосферы от загрязнений. Среди отраслей промышленности особо токсичные выбросы в атмосферу дают предприятия химической, нефтеперерабатывающей, черной и цветной металлургии, деревообрабатывающей, целлюлозно-бумажной, производства строительных материалов, сельское хозяйство, автомобильный транспорт и другие антропогенные факторы [1].

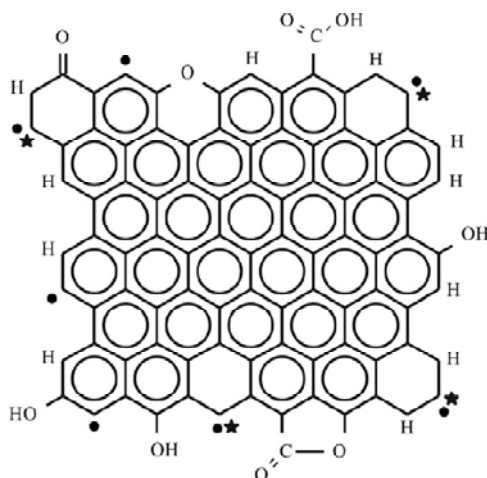
К сожалению, экологические проблемы, связанные с загрязнением воздушного бассейна, возникли и в нашей стране.

Хорошо известно, что активированный уголь интенсивно используют в качестве многофункциональных адсорбентов в газообразной и жидкой фазах. Экономные и эффективные, они являются основным выбором для подготовки воздушных фильтров для очистки воздуха бытового или промышленного масштаба. Кроме того, они считаются наиболее часто используемыми адсорбентами во время промышленных аварий или террористических актов. Одним из параметров, который влияет на эффективность углерода, является относительная влажность окружающей атмосферы. Хотя поверхность активированного угля считается гидрофобной, молекулы воды способны проникать в пористую структуру, полностью заполняя поры, тем самым препятствуя проникновению других молекул [2].

По сорбционной активности углей можно определить их пористую структуру и химию поверхности. Структурные характеристики, такие как

площадь поверхности, распределение пор по размерам и объем пор определяются с помощью адсорбции газов ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ), а с помощью адсорбции воды была проведена оценка активных групп на поверхности углерода. Известно, что сам углерод является гидрофобным материалом. Контактный угол воды на поверхности графита составляет около  $90^\circ$ . В микроструктурированных мембранах, следовательно, были измерены контактный угол  $113^\circ$ . Вода обладает сравнительно малой дисперсией взаимодействия ( $35\text{--}40$  МДж/м<sup>2</sup>) на кислородной поверхности углерода. В зависимости от поверхности используется модель, при этом энергия взаимодействия составляет  $2$  кДж/моль. Эта особенность углерода может быть предпочтительной, хотя адсорбция воды нежелательна, потому что адсорбция воды уменьшает объем пор, доступной для молекул-мишеней. Кроме того, смачиваемость углерода водой может несколько ограничить практическое применение углеродных материалов [3, 4].

Концентрация полярных участков, которые в большинстве случаев ковалентно-связаны с кислородом, определяет гидрофильность углеродной структуры (рисунок 1).



• и •• представляют собой непарный  $\sigma$  электрон и парные  $\sigma$  связи, соответственно (\* является локализацией  $p$  электрона)

Рисунок 1 – Химическое гетерогенность краев С, О и Н-содержащего активированного углерода

Твердые вещества и жидкости, соприкасающиеся с газовой средой, концентрируют ее компоненты на поверхности раздела фаз. Это явление, называемое сорбцией, широко используется в технике для извлечения из газовых потоков ценных или загрязняющих парогазовых примесей. Адсорбент должен иметь высокую сорбционную емкость, что зависит от удельной площади поверхности и физико-химических свойств поверхностных частиц.

Он должен обладать достаточной механической прочностью [5]. Так как активированные угли являются единственным типом сорбента, имеющего высокую адсорбционную способность при извлечении токсичных органических загрязнений, разработка модифицированных углеродных материалов для сорбции токсичных газов является актуальной [6].

### Результаты и их обсуждение

В работе были получены образцы углеродных материалов в разных условиях активации и карбонизации. Полученные образцы активированных углей были отсортированы в соответствии с их структурными свойствами (площадь поверхности, распределение пор по размерам) и по геометрическим характеристикам частиц (размер и форма), так как эти параметры играют решающую роль в исследовании времени проскока паров.

Таблица 1 – Образцы активированных углей

Код образца	Импregnируемые металлы или соль	Соотнош. массы, (образ. :соль)	Размер частиц, мм	S <sub>БЭТ</sub> , м <sup>2</sup> /г	Объем пор, см <sup>3</sup> /г (CO <sub>2</sub> ДПФ)	W пор, анг. ДПФ CO <sub>2</sub>	S <sub>БЭТ</sub> , м <sup>2</sup> /г (RMA)	Много-точеч. БЭТ CO <sub>2</sub> , м <sup>2</sup> /г	Объем микро-пор, см <sup>3</sup> /г
РШ, t <sub>карб.</sub> = =950°C	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1:2	2,0	475	0,0642	6,00E+00	643	3,22E+02	7,44E-02
РШ, t <sub>карб.</sub> = =650°C	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1:2	2,0	739,5	0,0187	6,27E+00	1025	1,20E+02	1,90E-02
РШ, t <sub>карб.</sub> = =50°C	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1:3	2,0	634,9	0,0316	6,00E+00	1095	1,54E+02	2,89E-02

Далее для исследования оценки их пористости и химии поверхности с помощью адсорбции N<sub>2</sub>, воды и CO<sub>2</sub> были выбраны частицы с диаметром 0,1–0,15 см РШ S 9 (рисовой шелухи, химическая активация T = 950°C), РШ S 10 (рисовой шелухи, химическая активация T = 650°C), РШ S 3(рисовой шелухи, химическая активация T = 650°C).

При этом молекула воды проявляет свойства электронного донора-акцептора. Пары воды реагируют на кислородсодержащие функциональные группы, а также способны к сильным специфическим взаимодействиям, включая водородные и донорно-акцепторные. Благодаря этим характеристикам, пористые углеродные материалы могут адсорбировать большое количество воды. На рисунке 2 представлены результаты адсорбции воды выбранных трех образцов для выявления химии поверхности гранулированных адсорбентов.

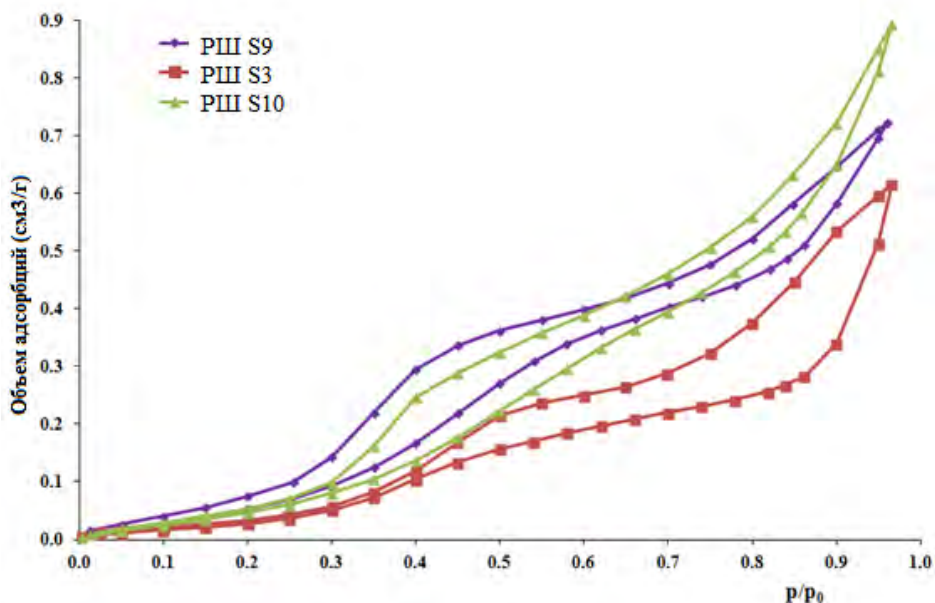


Рисунок 2 – Изотермы адсорбции воды синтезированных углеродных материалов

Как показали результаты исследования, при низком относительном давлении идет небольшая сорбция воды, а значительная сорбция в образцах углеродного материала начинается только при более высоком относительном давлении ( $p/p_0 = 0,39$ ), что указывает на наличие активных центров. Взаимодействие углерод-вода особенно чувствительно к структурным изменениям в морфологии адсорбента, так как на сорбционную способность влияет как пористая структура, так и химия поверхности. Положение точки подъема определяется общей чертой углеродной поверхности. Адсорбции паров воды внутри гидрофобной поры показывает уникальный гистерезис, который не может быть объяснен теорией капиллярной конденсации. Этот тип гистерезиса указывает на наличие широких пор.

Далее для исследования времени проскока органических паров были использованы угли S9 (рисовая шелуха, химический активированная с  $K_2CO_3$  в соотношении 1:2, температура карбонизации  $T = 950^\circ C$ ), S10 (рисовая шелуха, химический активированная с  $H_3PO_4$  в соотношении 1:2, температура карбонизации  $T = 650^\circ C$ ), S3 (рисовая шелуха, химический активированная с  $H_3PO_4$  в соотношении 1:3, температура карбонизации  $T = 650^\circ C$ ). Для эксперимента использовали пластмассовый фильтр (диаметр 25 мм), заполненный активированным углем, впоследствии зафиксированный в специально разработанной установке. Кривые времени проскока были получены для н-гептана, пары которого были растворены в потоке сухого воздуха (скорость потока 5 л/мин). Концентрация органических паров составляла 2500 ппм. Измерение концентрации веществ в потоке воздуха

после прохождения через фильтр было осуществлено при помощи инфракрасной спектроскопии. Результаты исследования представлены на рисунках 3 и 4.

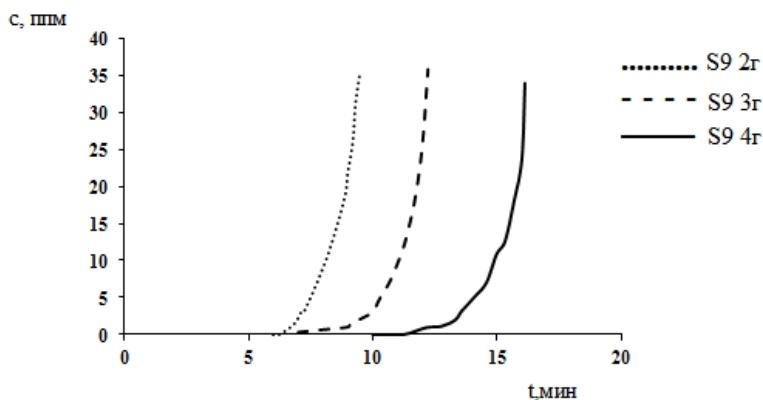


Рисунок 3 – Кривые времени проскока для образца S9

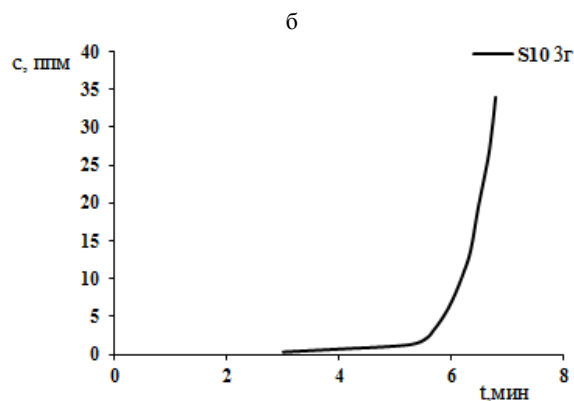
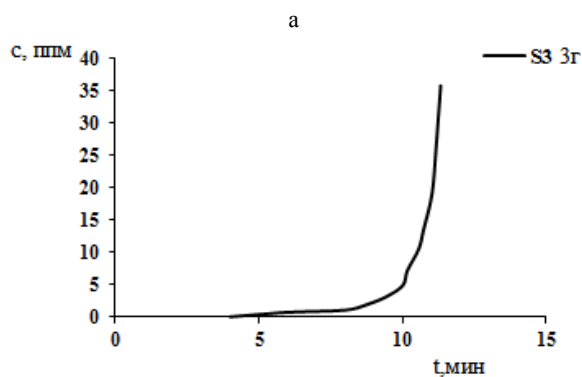


Рисунок 4 – Кривые времени проскока для образцов S3(а) и S10 (б)

Как показали результаты исследования сорбции паров *n*-гептана, 2 г образца S9 может удержать пары *n*-гептана более 5 мин, 3 г 10 мин и 4 г 15 мин. Также 3 г образцов S3 и S10 удерживает пары *n*-гептана 10 и 6 мин.

Далее была проведена теоретическая оценка эффективности синтезированных углей с использованием модели Уилера-Джонаса. Такие расчеты были проведены для того, чтобы оценить потенциальную возможность использования модели Уилера-Джонаса для таких же типов углей (таблица 1), но в случае, если параметры эксперимента будут изменены.

Использованное для расчетов уравнение Уилера-Джонаса приведено ниже (1):

$$t_b = \frac{MW_e}{Q c_{in}} - \frac{W_e \rho}{k_v c_{in}} \ln\left(\frac{c_{in} - c_{out}}{c_{out}}\right) \quad (1)$$

где  $t_b$  - время проскока, необходимое для достижения концентрации  $c_{out}$ , мин;  $M$  - масса угля, г;  $W_e$  - равновесная адсорбционная емкость, г/г<sub>уголь</sub>;  $Q$  - объемная скорость потока воздуха, см<sup>3</sup>/мин;  $c_{in}$  - концентрация загрязнителя в воздухе, г/см<sup>3</sup>;  $c_{out}$  - произвольно выбранная максимально допустимая концентрация загрязнителя на выходе из фильтра, г/см<sup>3</sup>;  $\rho_b$  - объемная плотность угля, г<sub>уголь</sub>/см<sup>3</sup>,  $k_v$  - коэффициент скорости адсорбции, мин<sup>-1</sup>.

Два из указанных выше параметров требуют дополнительных расчетов: равновесная адсорбционная емкость ( $W_e$ ) и коэффициент скорости адсорбции ( $k_v$ ). Первый из них, равновесная адсорбционная емкость  $W_e$ , определяется природой адсорбата, его концентрацией, а также структурными параметрами поверхности угля. Этот параметр ответственен за 80% суммарного времени работы фильтров. Для определения этого параметра использовали уравнение Дубинина-Радужкевича (2):

$$W_e = W_0 d_L \exp\left[-\frac{BT^2}{\beta^2} \log^2\left(\frac{c_s}{c_{in}}\right)\right] \quad (2)$$

Второй параметр уравнения Уилера Джонаса – кинетический. Он зависит в большей мере от таких параметров адсорбционного процесса как скорость потока воздуха, температуры, а также от равновесной адсорбционной емкости и размера частиц углей. Этот параметр рассчитывали, используя уравнение Лодевикса-Вуда (3):

$$k_v = 800 \beta^{0.33} v_L^{0.75} d_p^{-1.5} \left(\frac{W_e}{M_w}\right)^{0.5} \quad (3)$$

Таблица 2 – Время проскока органических веществ синтезированных образцов

Образец	Масса, г	$t_b$ , мин (эксп)	$t_b$ , мин (теор, WJ)	Погрешность, %
S3	3	7,5	6,0	20
S10	3	6,8	8,0	15
S9	3	8,0	7,0	12

Таким образом, было изучено время проскока паров органических веществ образцов (рисовая шелуха, химический активированная с  $K_2CO_3$  в соотношении 1:2, температура карбонизации  $T = 950^\circ C$ ); S10 (рисовая шелуха, химический активированная с  $H_3PO_4$  в соотношении 1:2, температура карбонизации  $T = 650^\circ C$ ); S3 (рисовая шелуха, химический активированная с  $H_3PO_4$  в соотношении 1:3, температура карбонизации  $T = 650^\circ C$ ). В результате было выявлено, что данные образцы эффективны для поглощения органических паров, так как даже небольшие количества углей способны удерживать н-гептан в течении 5-15 мин. Так, например, 2 г образца S9 – 5 мин, 3 г образца S9 – 10 мин и 4 г этого же образца – 15 мин. Соответственно 3 г образца S3 – 10 мин, 3 г образца S10 – 6 мин.

**Заключение.** В результате исследований было установлено, что:

– адсорбция воды для образцов S9, S10 и S3 типична для микропористых углей: заполнение пор начинается при относительной влажности выше 30% и дальнейшая адсорбция воды происходит по мере увеличения размеров микропор за счет появления активных поверхностных групп.

– при исследовании времени проскока паров органических веществ было выявлено, что полученные образцы эффективны для поглощения органических паров, так как даже небольшие количества полученных образцов способны удерживать н-гептан в течении 5-15 мин (образец S9).

#### ЛИТЕРАТУРА

[1] Мамбетова М.Ж., Керимкулова А.Р., Мансуров З.А., Березовская И. Обзор методов очистки и сорбции токсичных газов // Химический журнал Казахстана. – 2016. – 3(55). – С. 162-172.

[2] Laszlo K. Characterization and adsorption properties of polymer-based microporous carbons with different surface chemistry // Microporous Mesoporous Mater. – 2005. – Vol. 80, N 1–3. – P. 205-211.

[3] Yang J.B., Ling L.C., Liu L., Kang F.Y., Huang Z.H. and Wu H. Sequencing of allotetraploid cotton (*Gossypium hirsutum* L. acc. TM-1) provides a resource for fiber improvement // Carbon. – 2002. – Vol. 33, N 5. – P. 531-537.

[4] Lodewyckx P., Blacher S., Leonard A. Use of X-ray microtomography to visualise dynamic adsorption of organic vapour and water vapour on activated carbon // Adsorption 2006; 12: 19-26.

[5] Zhao-lian Zhu., Ai-min Li., Ming-fang Xia., Jin-nan Wan., Quan-xing Zhang. Preparation and characterization of polymer-based spherical activated carbons // Chinese Journal of Polymer Science. – 2008. – Vol. 26, N 5. – P. 645-651.

[6] Chen Shen, Yun Lu. Progress in the Research of Graphene/Conducting Polymer Composites for the Application of Supercapacitor Electrode Materials // Acta Polymerica Sinica. – 2014. – N 9. – P. 1328-1341.

#### REFERENCES

[1] M.Zh. Mambetova, A.R. Kerimkulova, Z.A. Mansurov, I.S. Berezovskaya // Obzor metodov ochistki i corbsii toksichnih gazov // Himicheski zhurnal Kazahstana. 2016. 3(55). P. 162-172.

[2] Laszlo K. Characterization and adsorption properties of polymer-based microporous carbons with different surface chemistry // Microporous Mesoporous Mater. 2005. Vol. 80, N 1–3. P. 205-211.



[3] Yang J.B., Ling L.C., Liu L., Kang F.Y., Huang Z.H. and Wu H. Sequencing of allotetraploid cotton (*Gossypium hirsutum* L. acc. TM-1) provides a resource for fiber improvement // *Carbon*. 2002. Vol. 33, N 5. P. 531-537.

[4] Lodewyckx P., Blacher S., Leonard A. Use of X-ray microtomography to visualise dynamic adsorption of organic vapour and water vapour on activated carbon // *Adsorption* 2006; 12: 19-26.

[5] Zhao-lian Zhu., Ai-min Li., Ming-fang Xia., Jin-nan Wan., Quan-xing Zhang. Preparation and characterization of polymer-based spherical activated carbons // *Chinese Journal of Polymer Science*. 2008. Vol. 26, N 5. P. 645-651.

[6] Chen Shen, Yun Lu. Progress in the Research of Graphene/Conducting Polymer Composites for the Application of Supercapacitor Electrode Materials // *Acta Polymerica Sinica*. 2014. N 9. P. 1328-1341.

### Резюме

*А. Р. Керімқұлова\*, С. Азат, М. Р. Керімқұлова,  
I. S. Berezovskaya, P. Lodewyckx, L. Fernandez Velasco, З. А. Мансұров*

#### ОРГАНИКАЛЫҚ ЗАТТАРДЫҢ БУЛАРЫН СОРБЦИЯЛАЙТЫН КӨМІРТЕКТІ СОРБЕНТТЕР

Көміртекті сорбенттермен органикалық заттардың бу сорбциясын және адсорбенттердің беттік химиясының бағасын, заттардың бетінде судың адсорбциясы зерттелді. Алынған үш түрлі көміртекті сорбенттердің бетіндегі судың адсорбциясы зерттелді. Н-гептан бу сорбциясына зерттеу жүргізілді. Зерттеу нәтижесінде S9 үлгісінің 2 г н-гептан буын 5 минут ұстап тұра алады, 3 г 10 минут және 4 г 15 минут. Сонымен қатар S3 және S10 н-гептан буын 10 және 6 минут ұстап тұра алады.

**Түйін сөздер:** адсорбция, күріш қауызы, көміртекті сорбенттер, химиялық активация, кеуекті құрылым, меншікті беттік ауданы.

### Summary

*A. R. Kerimkulova, S. Azat, M. R. Kerimkulova,  
I. S. Berezovskaya, P. Lodewyckx, L. Fernandez Velasco, Z. A. Mansurov*

#### CARBON SORBENTS FOR SORPTION OF VAPOR ORGANIC SUBSTANCES

Adsorption of water on the surface of materials, to evaluate the chemistry of the surface of adsorbents and sorption of vapors of organic substances by carbon sorbents is investigated. Three types of carbon sorbents were obtained to study the adsorption of water on the surface. Studies have been carried out on the sorption of n-heptane vapor. As a result, it was found that 2 g of S9 sample can hold n-heptane vapors for more than 5 minutes, 3 g for 10 minutes and 4–15 minutes. Also, 3 g of samples S3 and S10 retains pairs of n-heptane 10 and 6 minutes.

**Keywords:** adsorption, rice husk, carbon sorbents, chemical activation, porous structure, specific surface.