

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ

УДК 544.723.212

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ АДсорбЦИИ ВЫСОКОКИПЯЩЕГО
ВЕЩЕСТВА ГИБКИМИ УГЛЕСОДЕРЖАЩИМИ МАТЕРИАЛАМИ

© 2022 г. Ю. А. Суворова^{a,b,*}, Н. П. Козлова^b

^aАО “Корпорация “Росхимзащита”, Тамбов, Россия

^bФГБОУ ВПО “Тамбовский государственный технический университет”, Тамбов, Россия

*e-mail: suvorovaya@mail.ru

Поступила в редакцию 20.12.2021 г.

После доработки 19.01.2022 г.

Принята к публикации 22.01.2022 г.

Экспериментально исследована кинетика адсорбции высококипящего вещества (метилового эфира салициловой кислоты – МЭСК) гибкими углесодержащими материалами в потоке воздуха, содержащего МЭСК с концентрацией 20 мг/м³. Определены адсорбционные емкости, скорости адсорбции МЭСК экспериментальным образцом композитного материала на основе дробленого фурфурольного активного угля и металлоорганического каркаса в сравнении с промышленно выпускаемым образцом углеродного волокнистого материала. Установлено, что скорость адсорбции находится в линейной зависимости от разницы концентраций, найдены константы скорости.

Ключевые слова: кинетика адсорбции, гибкий углесодержащий материал, активный уголь, металлоорганический каркас, адсорбционная емкость, скорость адсорбции

DOI: 10.31857/S0044453722080222

Перспективными материалами для разработки средств индивидуальной защиты персонала от токсичных химических веществ (ТХВ) являются защитные сорбционные гибкие углесодержащие материалы. Активные угли, обладая высокой пористостью с широким диапазоном размеров пор и развитой внутренней поверхностью, являются универсальными адсорбентами для широкого спектра ТХВ, что обуславливает их массовое применение для промышленной и санитарной очистки газовых сред от вредных примесей уже на протяжении столетия.

Как показывает анализ научно-технической информации, в последние десятилетия проводятся исследования, направленные на создание защитных сорбционных материалов с включением в их состав металлоорганических каркасных соединений (metal organic frameworks, MOF) [1, 2]. MOF являются одними из перспективных химических веществ для создания облегченных защитных сорбционных материалов благодаря своей высокопористой структуре с возможностью получения требуемого размера и формы их микро- и мезопор путем варьирования неорганическим фрагментом структуры и органическим лигандом. Кроме того, некоторые типы MOF обладают способностью каталитически разрушать ТХВ [2].

Таким образом, включение MOF в состав защитных сорбционных материалов в качестве адсорбентов дополнительно к активному углю должно придать им преимущества, связанные как с увеличением адсорбционной емкости за счет увеличения внутренней активной поверхности, так и с приобретением качественно новой характеристики – способности каталитически разрушать ТХВ.

В АО “Корпорация “Росхимзащита” получен экспериментальный образец гибкого защитного материала на основе дробленого активного угля из полимерного сырья марки ФАД (фурфурольный активный дробленый уголь), производства АО ЭНПО “Неорганика”, обладающего высокой удельной поверхностью по БЭТ (метод Брунауэра–Эммета–Теллера) (1100 г/м²) и пористостью (суммарный объем пор – 1.1 см³/г, объем микропор – 0.6 см³/г) [3], и порошка MOF Cr-MIL-101 (удельная поверхность по БЭТ – 2563 м²/г [4]), равномерно распределенные на тканой подложке.

Для дальнейшего проектирования средств индивидуальной защиты человека на основе нового композитного материала на основе дробленого фурфурольного угля и MOF Cr-MIL-101 необходимо изучение его адсорбционных характеристик.

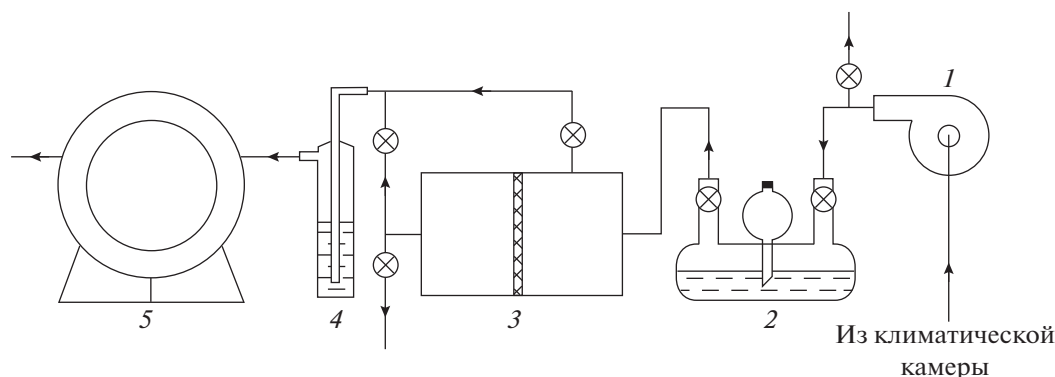


Рис. 1. Схема установки для исследования кинетики адсорбции: 1 – компрессор для подачи воздуха, 2 – испаритель-гусек с МЭСК, 3 – адсорбер с материалом, 4 – поглотитель Полежаева с этиловым спиртом, 5 – счетчик газа.

Целью настоящей работы является исследование кинетики адсорбции высококипящего вещества и определение адсорбционных характеристик (адсорбционной емкости и скорости адсорбции) разработанного композитного материала на основе дробленого фуфурольного угля и MOF Cr-MIL-101 по сравнению с промышленно выпускаемым аналогом.

Практически все известные методики оценки адсорбционных характеристик в условиях, близких к условиям эксплуатации сорбционных материалов, основаны на испытании адсорбентов зернистой формы в насыпном виде [5, 6] с определением времени защитного действия до достижения критической концентрации загрязняющего вещества за слоем адсорбента. Несмотря на появляющиеся в последнее время работы по созданию сорбентов для средств защиты человека в виде гибких материалов, имеющих улучшенные сорбционные характеристики по сравнению с зернистыми аналогами [7], нет единого подхода к исследованию их сорбционных характеристик.

Для оценки адсорбционной емкости и скорости адсорбции у разработанного композитного материала через слой этого материала пропускали поток воздуха, содержащего пары высококипящего вещества, с последующим определением его количества в воздухе за слоем композитного материала.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве высококипящего вещества использовали метиловый эфир салициловой кислоты (МЭСК) с чистотой 99% с температурой кипения 223.3°C при 760 мм рт.ст., молекулярной массой 152.14 г/моль, летучестью 71.61×10^{-2} мг/дм³ при температуре 20°C [8].

Исследования проводили на установке, схема которой представлена на рис. 1. Образец материала закрепляли в адсорбере перпендикулярно по-

току подаваемого воздуха, как показано на рис. 2. Адсорбер с образцом материала присоединяли к линии подачи воздуха с парами МЭСК. Воздух на выходе из адсорбера периодически направляли в поглотитель Полежаева с этиловым спиртом, в последнем осуществлялась абсорбция паров МЭСК из воздуха этиловым спиртом в течение 5 мин.

Концентрацию МЭСК в смеси с этиловым спиртом определяли методом газожидкостной хроматографии [8] с использованием хроматографа “Хроматэк-Кристалл 5000”.

Концентрацию МЭСК (C , мг/м³) в воздухе вычисляли по формуле:

$$C = \frac{mv}{wV_{20}}, \quad (1)$$

где m – количество МЭСК, содержащееся в объеме пробы смеси этилового спирта и МЭСК, мг; v – общий объем пробы смеси этилового спирта и МЭСК, см³; w – объем раствора пробы смеси этилового спирта и МЭСК, вводимой в хроматограф, см³; V – объем воздуха, отобранного для анализа (прошедшего через поглотитель Полежаева) и приведенного к стандартным условиям, м³.

Адсорбционную емкость, A , мг/г вычисляли по формуле:

$$A = \sum_{i=1}^N A_i, \quad (2)$$

$$A_i = \frac{(C_{\text{вх}} - C_{\text{вых}})}{M} V_i, \quad (3)$$

где A_i – количество адсорбированного образцом материала МЭСК в исследуемый период времени, мг/г; N – число временных интервалов отбора

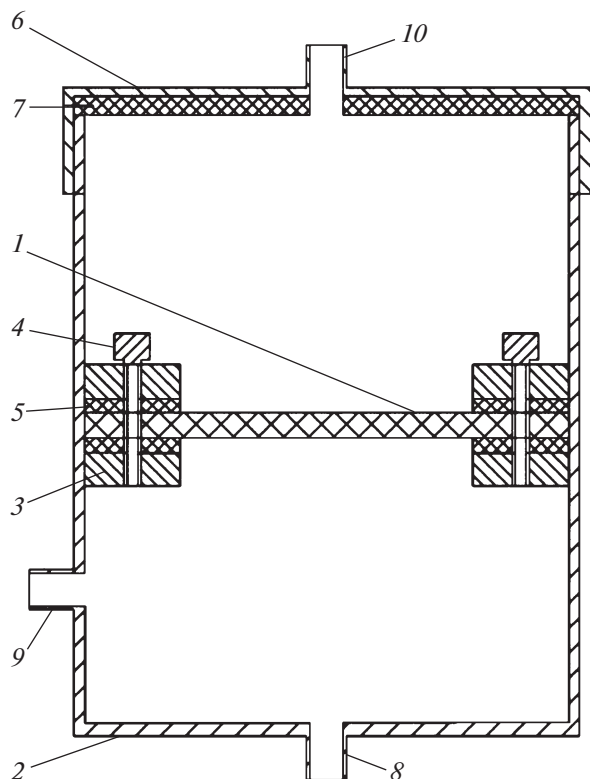


Рис. 2. Схема адсорбера: 1 – образец материала, 2 – корпус, 3 – опорное кольцо, 4 – прижимной винт; 5, 7 – уплотнительное кольцо, 6 – крышка, 8 – штуцер подвода воздуха, 9 – штуцер отбора проб воздуха с МЭСК (на входе), 10 – штуцер отбора проб воздуха за образцом материала (на выходе).

проб воздуха на выходе из адсорбера $\Delta\tau$, ч, при этом общее время эксперимента

$$\tau = \sum_{i=1}^N \Delta\tau_i,$$

$C_{\text{вх}}$ – концентрация МЭСК в воздухе на входе в адсорбер, $\text{мг}/\text{м}^3$; $C_{\text{вых}}$ – концентрация МЭСК в воздухе на выходе из адсорбера, $\text{мг}/\text{м}^3$; V_i – объем ГВС, проходящий через адсорбер в исследуемый период времени, м^3 , M – масса исследуемого образца углесодержащего материала, г.

Условия проведения испытаний: концентрация МЭСК в подаваемом в адсорбер воздухе – $(20 \pm 5) \text{ мг}/\text{м}^3$, объемная скорость воздуха – $(110 \pm 10) \text{ дм}^3/\text{ч}$, площадь образца материала – 20 см^2 , относительная влажность воздуха $(55 \pm 5)\%$, температура воздуха $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$. Эксперименты проводили до достижения условия $C_{\text{вых}} = 0.6 C_{\text{вх}}$.

Исследовались образцы разработанного авторами материала и промышленно выпускаемого аналога: образец № 1 – экспериментальный образец композитного материала на основе дробленого фульфурольного угля и MOF Cr-MIL-101; об-

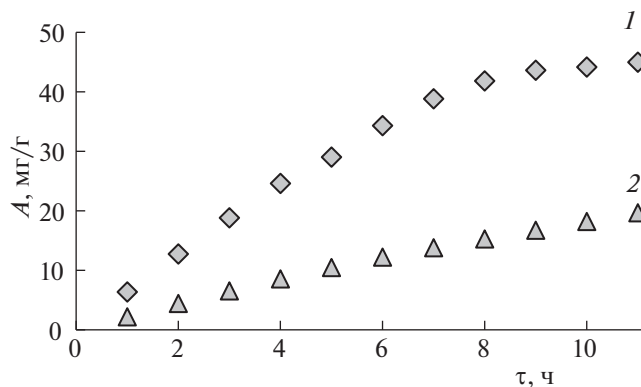


Рис. 3. Кривые адсорбционной емкости (A , $\text{мг}/\text{г}$) гибких углесодержащих материалов: 1 – образец № 1, 2 – образец № 2.

разец № 2 – образец сорбционно-активного углеродного волокнистого материала на основе гидратцеллюлозных волокон марки УВИС-АК-Т компании Uvisom, применяемый для изготовления средств индивидуальной защиты в химической, металлургической и других отраслях промышленности.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 3 представлены кривые адсорбционной емкости, рассчитанной по формуле (3) за каждый час измерений. Сравнение значений адсорбционной емкости образцов показало, что у разработанного материала (образец № 1) данные показатели превышают показатели промышленно выпускаемого аналога (образец № 2). Адсорбционная емкость экспериментального образца композитного материала на основе дробленого фульфурольного угля и MOF Cr-MIL-101 остается выше, чем у сорбционно-активного углеродного волокнистого материала УВИС-АК-Т, на протяжении всего времени эксперимента, при этом по окончании эксперимента наблюдается двукратное превышение данного показателя.

На основе полученных данных рассчитана скорость адсорбции $\Delta A/\Delta\tau$, $\text{мг}/(\text{г ч})$, как отношение разностей адсорбционных емкостей ($A_{i+1} - A_i$, мг) к временному интервалу снятия показаний ($\tau_{i+1} - \tau_i = 1 \text{ ч}$), отражающая количество адсорбируемого из воздуха МЭСК в единицу времени единицей массы адсорбционного материала.

Кривые скорости адсорбции представлены на рис. 4. Как видно из данных, скорость адсорбции у образца № 1 выше в 3 раза, чем у образца № 2 практически на протяжении всего эксперимента, за исключением последних четырех часов, когда скорости адсорбции двух образцов становятся примерно одинаковыми.

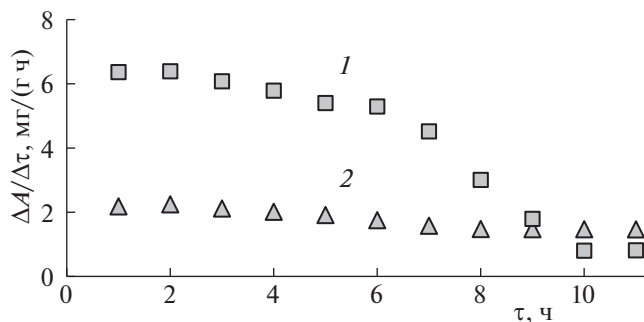


Рис. 4. Кривые скорости адсорбции ($\Delta A/\Delta \tau$, мг/(г ч)) гибких углесодержащих материалов: 1 – образец № 1, 2 – образец № 2.

Скорость адсорбции, как показали расчеты, находится в линейной зависимости от разницы концентраций МЭСК на входе и выходе из адсорбера (рис. 5), что хорошо согласуется с литературными данными [6]:

$$\Delta A/\Delta \tau = \beta \Delta C, \quad (4)$$

где β – константа скорости адсорбции, $\Delta C = C_{\text{вх}} - C_{\text{вых}}$, мг/м³.

Линейной аппроксимацией полученных данных найдены значения констант скоростей адсорбции в уравнении (4) для образцов исследуемых материалов: для образца № 1 – $\beta = 0.32$, а для образца № 2 – $\beta = 0.12$.

Таким образом, как показывает проведенное исследование, композитный материал на основе дробленого фульфурольного угля и MOF Cr-MIL-101 имеет более высокие адсорбционные характеристики по сравнению с сорбционно-активным углеродным материалом на основе гидратцеллюлозных волокон марки УВИС-АК-Т компании Uvisom при испытании в потоке воздуха, содержащего МЭСК: у полученного авторами композитного материала адсорбционная емкость выше в 2 раза, а скорость адсорбции превосходит в 3 раза. Это дает основания утверждать, что при дальнейшем проектировании средств индивидуальной защиты персонала от ТХВ на основе нового композитного материала могут быть существенно улучшены его тактико-технические характеристики, в частности, уменьшена масса изделий при сохранении требуемого уровня защиты.

При исследовании кинетики адсорбции высококипящего вещества гибкими углесодержащими материалами выведены линейные зависимости скорости адсорбции от разницы концентраций адсорбируемого вещества до и после слоя композитного адсорбента, найдены константы

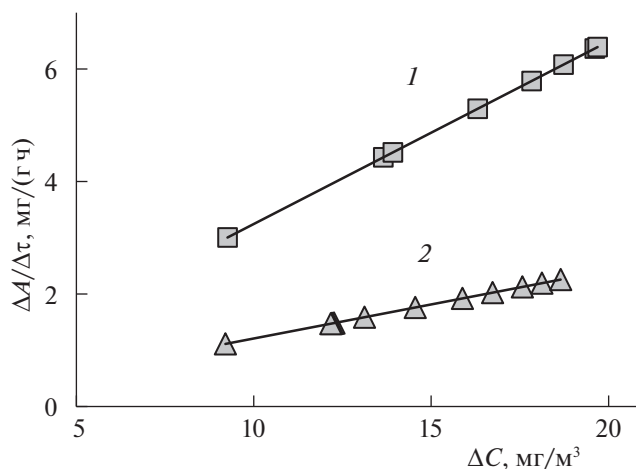


Рис. 5. Графики зависимости скорости адсорбции ($\Delta A/\Delta \tau$, мг/(г ч)) от разницы концентраций (ΔC , мг/м³): 1 – образец № 1, 2 – образец № 2.

скорости адсорбции МЭСК на полученном в работе композитном адсорбенте. Разработанная методика исследований может быть применена для проведения сравнительной оценки адсорбционных характеристик сорбентов, предназначенных для средств защиты человека и выполненных в виде гибких материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Завьялов В.В., Кужелко С.В., Завьялова Н.В. и др. // Вестн. войск РХБ защиты. 2019. Т. 3. № 3. С. 217.
2. Deneff Jacob I., Walton Krista S. // Chem. Eng. Science. 2019. P. 220. URL: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2019.03.012>
3. Суворова Ю.А., Матвейкин В.Г., Самарин В.Д. и др. // Безопасность жизнедеятельности. № 1. 2021. С. 9.
4. Suresh M., Raju B. David, Rama Rao K.S. et al. // J. of Chem. Sc. V. 126. 2014. P. 527–532. URL: <https://doi.org/10.1007/s12039-014-0590-3>
5. ГОСТ 17218-71. “Угли активные. Метод определения времени защитного действия по бензолу”.
6. Серпионова Е.Н. Промышленная адсорбция газов и паров. М.: Высш. школа, 1969. 416 с.
7. Мухин В.М., Чебыкин В.В., Галкин Е.А. и др. Активные угли. Эластичные сорбенты. Катализаторы, осушители и химические поглотители на их основе. М.: издательский дом “Руда и металлы”, 2003. 280 с.
8. МУК 4.1.0.272-4.1.0.340-96 “Измерение концентрации вредных веществ в воздухе рабочей зоны. Сборник методических указаний. 4.1. Методы контроля. Химические факторы. Газохроматографическое измерение концентрации метилсалицилата в воздухе рабочей зоны”.