

НОВЫЕ ВЕЩЕСТВА,
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 661.183.2

ОЧИСТКА ЗАВЛАЖНЕННЫХ ГАЗОВЫХ СРЕД ОТ БЕНЗОЛА
АКТИВНЫМИ УГЛЯМИ, МОДИФИЦИРОВАННЫМИ ФУЛЛЕРЕНАМИ

© 2019 г. Е. А. Спиридонова¹, Е. Д. Хрылова¹, В. В. Самонин¹, *, М. Л. Подвязников¹,
А. В. Яковлева¹, М. А. Кича², **

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Санкт-Петербург, Россия

²АО “Ассоциация разработчиков и производителей систем мониторинга”,
Санкт-Петербург, Россия

*e-mail: samonin@lti-gti.ru

**e-mail: rulmaks@bk.ru

Поступила в редакцию 23.11.2017 г.

После доработки 18.01.2018 г.

Принята к публикации 14.02.2018 г.

Приведено сравнение методик модифицирования активного угля фуллеренами с использованием и без использования стабилизатора. Показана возможность модифицирования активных углей фуллеренами путем их диспергирования ультразвуком в водной среде, которое приводит к повышению времени защитного действия модифицированных углей по парам бензола из увлажненных газовых сред по сравнению с исходным адсорбентом. Проведена оценка сорбционной активности материалов в различных динамических условиях.

Ключевые слова: фуллерены, активированный уголь, модифицирование, гидрофобность, средства защиты, удаление микропримесей, конкурирующая сорбция

DOI: 10.1134/S0044185619020281

ВВЕДЕНИЕ

Наиболее глубокую степень очистки газо-воздушной смеси (ГВС) от широкого спектра органических веществ можно достичь с использованием углеродных активных материалов, характеризующихся значительным объемом микро- и супермикропор. Активный уголь применяется для очистки воздуха на промышленных объектах, в системах жизнеобеспечения и пр. Как правило, очищаемые ГВС, помимо разнообразного состава органических веществ, содержат водяной пар, который наряду с вредными компонентами поглощается активными углями, что приводит к снижению его адсорбционной емкости по органическим веществам вследствие проявления конкурентной сорбции.

Изотерма адсорбции воды на активных углях имеет так называемую S-образную форму (изотерма II типа), обусловленную специфическим механизмом поглощения воды углеродной поверхностью, и представлена на рис. 1 в виде графика. В это же время адсорбция органических соединений на активном угле, например бензола, обусловлена дисперсионным взаимодействием, описывается уравнением Лэнгмюра и относится к изотермам I типа (рис. 1) [1].

Однако при низких концентрациях адсорбтива и высокой влажности очищаемого газа, в частности при извлечении из ГВС микропримесей,

влажность среды в заметной степени снижает адсорбционную емкость угля по извлекаемому компоненту.

Для повышения эффективности очистки увлажненных газовых сред от микропримесей органических соединений активированный уголь должен обладать повышенной гидрофобностью. Одним из приемов гидрофобизации активного угля является введение в его состав добавок, способствующих снижению его сродства к парам воды, например фуллеренов.

Фуллерен является относительно недавно синтезированной аллотропной формой углерода и в настоящее время находит широкое применение в различных областях техники, в том числе как модификатор различных материалов, повышающий их эксплуатационные характеристики [2–4].

Введение микроколичеств фуллерена способно привести к увеличению гидрофобности материалов, в частности обладающих сорбционной активностью. Модифицирование активных углей фуллеренами позволит снизить негативное действие паров воды на активную углеродную поверхность и повысить сорбционную активность по отношению к органическим веществам из газовой фазы.

Таким образом, актуальной задачей является разработка новых типов сорбентов на основе ак-

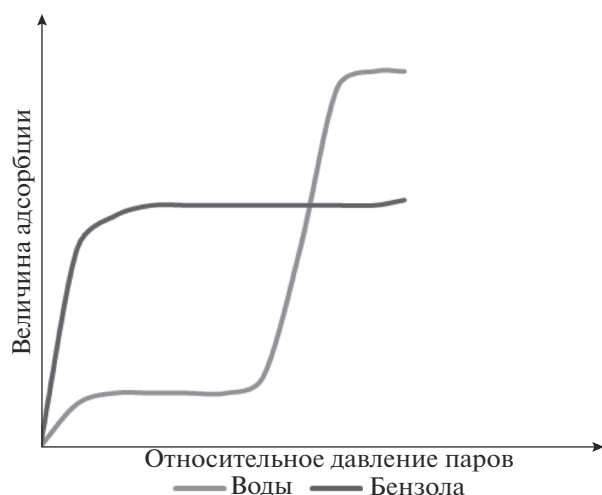


Рис. 1. Изотермы адсорбции паров воды и бензола на активном угле.

тивного угля, модифицированного фуллереном или его производными для улучшения защитных свойств активированных углей по парам органических веществ в условиях влажного потока.

МЕТОДИКИ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ В РАБОТЕ

Нанесение микроколичеств фуллеренов в интервале 0.002–0.006% на поверхность активированных углей приводит к повышению их сорбционных свойств при сорбции как из газовых, так и из жидких сред [5, 6]. В настоящей работе проводилось сравнение методик модифицирования активных углей фуллеренами, связанных с различными приемами перевода фуллеренов в водную среду и, соответственно, с различными приемами регенерации адсорбентов и подготовки их к работе после нанесения фуллеренов. Введение фуллеренов по первой методике осуществлялось в соответствии с разработанным запатентованным способом [7], включающим в себя следующие стадии процесса получения: приготовление водного раствора фуллеренов методом его диспергирования с использованием ультразвука и добавлением стабилизатора, импрегнирование активного угля, регенерация модифицированного материала водяным паром при температуре 150–180°C с целью удаления стабилизатора. В качестве стабилизатора использовались краун-эфиры. Далее данная методика обозначается в работе, как “физико-химическая методика модифицирования” (ФХМ).

Наряду с этим, в настоящей работе авторы оценивают возможность модифицирования фуллеренами активных углей без использования стабилизаторов (далее — “физическая методика модифицирования” (ФМ)). Такой подход основывался на диспергационном способе, который применяли в [8].

Основное отличие методик заключается в способе перевода фуллеренов в водную среду. ФМ отличается от ФХМ особенностью приготовления водного раствора фуллерена, включающего

многократное диспергирование фуллеренов в воде с использованием в данной работе ультразвукового диспергатора УЗД2-0,1-22. Отсутствие стабилизатора в данной методике получения модифицированного фуллеренами активного угля исключает стадию регенерации сорбента водяным паром и частичную блокировку активной поверхности углеродного адсорбента и расположенного на ней фуллерена остаточными количествами органического модификатора. Схематично данные приемы модифицирования представлены на рисунке 2.

В статье [9] рассматриваются различные варианты получения растворов фуллеренов, в том числе путем перевода немодифицированных фуллеренов в воду без стабилизаторов методом физической конденсации с заменой растворителя, физической конденсацией методом экстракции, химической конденсации и все более часто используемым диспергационным способом. Данные приемы позволяют получить гидрозоли или суспензии водных растворов фуллеренов.

В работе использовали фуллерены, полученные ЗАО “ИЛИП” (Россия, г. Санкт-Петербург), представляющие собой экстракт смеси фуллеренов (C₆₀ — 95%, остальное C₇₀ и высшие). Активный уголь использовали марки СКТ-6, производства ЗАО “ЭХЗ” (Россия, г. Великий Новгород), получаемый из торфа методом химической активации с использованием смеси гидроксида калия и серы с последующей отмывкой. Данный уголь отличался высокими значениями характеристической энергии адсорбции $E = 20–22$ кДж/моль и объемом микропор $V_{\text{ми}} = 0.60–0.65$ см³/г.

Выбор данной марки угля обусловлен данной областью применения модифицированных активных углей. Основное направление использования — снаряжение индивидуальных и коллективных средств защиты органов дыхания, где имеет место конкурентная сорбция паров воды и вредных веществ из газовой фазы, в соответствии с чем целесообразно и даже необходимо повышение гидрофобности и собственно, сорбционной активности углеродных сорбентов. Такой эффект может быть достигнут, как было указано выше [5] с использованием фуллеренов в качестве модификаторов активных углей.

Изменение эксплуатационных характеристик модифицированных углей оценивалось по прочности на истирание, определяемой по стандартной методике [10]. Как показали проведенные эксперименты, в результате модифицирования происходит снижение прочности активного угля на 5–7%.

Для оценки эффективности модифицирования активного угля проводилось определение ВЗД слоя адсорбента по парам летучего органического соединения в условиях проточного адсорбера на динамической установке, схематично представленной на рис. 3.

Как было отмечено выше, модифицированные угли предполагается использовать в средствах защиты органов дыхания, поэтому удельная скорость потока ГВС была выбрана $V_{\text{уд}} = 3.0$ л/(мин см²), что характерно для коллективных средств защиты, и

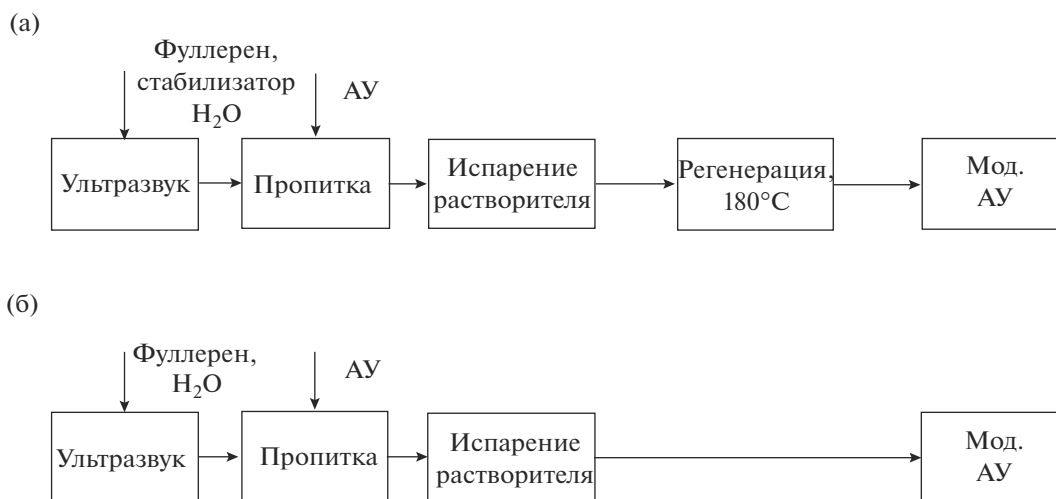


Рис. 2. Методики модифицирования активного угля фуллеренами, использованные в работе: а) физико-химическая методика модифицирования (ФХМ), б) физическая методика модифицирования (ФМ).

$V_{уд} = 0.5$ л/(мин см²), что используется при определении времени защитного действия шихты в индивидуальных средствах защиты органов дыхания. Высота слоя виброуплотненного зернового активного угля составила 5 см. В качестве адсорбтива использовали бензол, концентрацию которого варьировали путем изменения расхода ГВС, проходящей через испаритель. Время защитного действия (ВЗД) определяли по появлению за слоем шихты сорбента паров бензола с проскоковой концентрацией равной ПДК бензола в рабочей зоне 5 мг/м³. Определение проскоковой концентрации проводили на газоанализаторе Sensis-210. Температура окружающей среды поддерживалась в интервале 22–25°C. Влажность ГВС (Φ – относительная влажность воздуха) создавалась с использованием увлажнителя и корректировалась путем смешения с сухим воздухом и определялась гигрометром ИТВ 2606.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На первом этапе исследований была проведена оценка времени защитного действия и рассчитана динамическая емкость сорбента, приведенная к единице объема материала. Содержание фуллеренов в активном угле (АУ) составило 40 мкг/г. Результаты, полученные при сравнительно высокой скорости ГВС ($V_{уд} = 3$ л/мин см²), представлены в табл. 1.

Из приведенной табл. 2 видно, что использование фуллерена в качестве модификатора позволяет значительно повысить динамическую емкость по парам бензола по сравнению с исходным адсорбентом.

Исходный активный уголь при указанных условиях эксперимента снижает свою защитную мощность при повышении относительной влажности ГВС от 50 до 83%, до $A_{дин} = 153$ мг/см³, что составляет 17% снижения $A_{дин}$.

Модифицирование активного угля фуллеренами с использованием “физической” методики (без использования стабилизатора) приводит к повышению $A_{дин}$ при всех использованных значениях относительной влажности ГВС в 1.4–1.5 раза.

Введение стабилизатора и дополнительной стадии регенерации водяным паром (ФХМ), позволяет повысить $A_{дин}$ при всех исследованных условиях практически в 2 раза. Повышение влаж-

Таблица 1. Влияние методик обработки модификатора на динамическую емкость $A_{дин}$, мг/см³ модифицированного СКТ-6 (исходная концентрация бензола в ГВС $C_0 = 17$ мг/л, $V_{уд} = 3$ л/мин см², относительная влажность Φ – варьируется)

| Адсорбент/методика модифицирования | $A_{дин}$, мг/см ³ | | |
|------------------------------------|--------------------------------|---------------|---------------|
| | $\Phi = 50\%$ | $\Phi = 69\%$ | $\Phi = 83\%$ |
| Исходный АУ | 184 | 163 | 153 |
| АУ/ФМ | 278 | 236 | 224 |
| АУ/ФХМ | 368 | 347 | 316 |

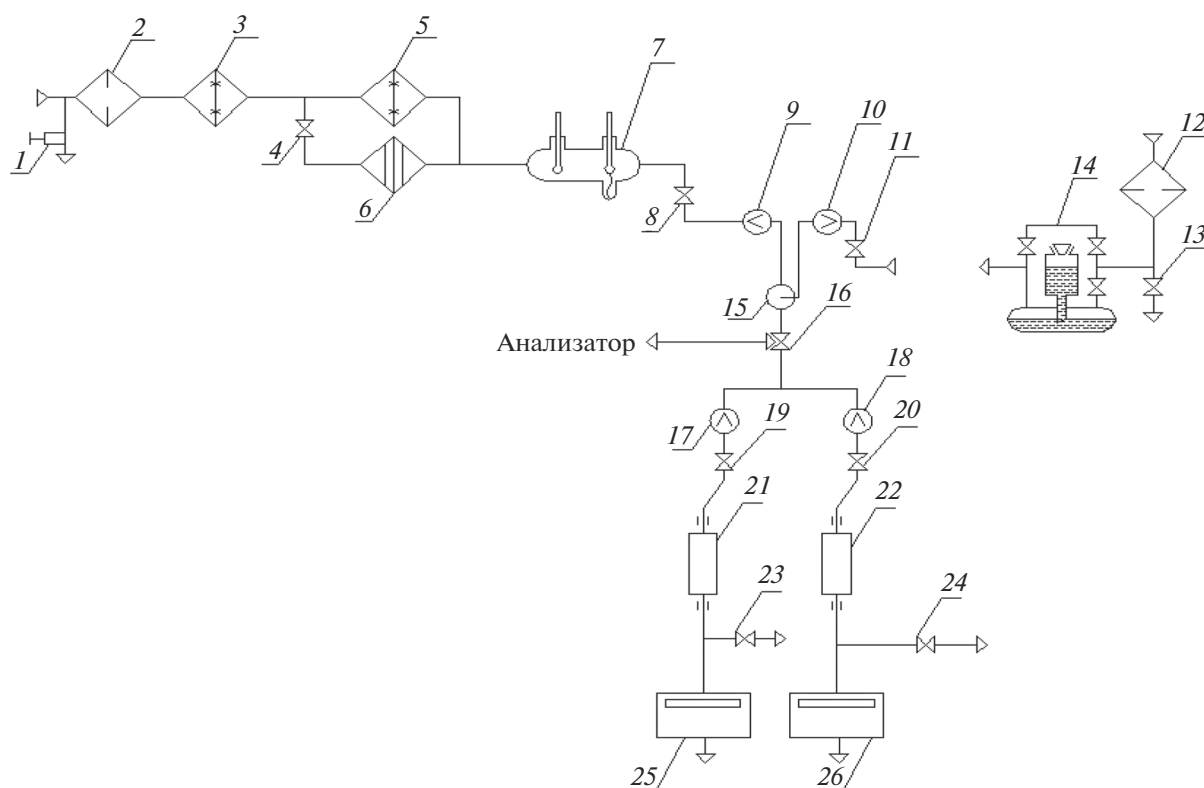


Рис. 3. Принципиальная схема динамической установки для определения времени защитного действия углеродных адсорбентов: 1 - регулятор сброса воздуха; 2 - очиститель воздуха; 3 - нагреватель; 5 - увлажнитель-охладитель; 6 - осушитель; 7 - психрометр; 4, 8, 11, 13, 19, 20, 23, 24 - одноходовые краны; 14 - гусек-испаритель; 15 - смеситель; 16 - трехходовой кран; 9, 10, 17, 18 - ротаметры; 21, 22 - динамические трубки; 25, 26 - газоанализаторы.

ности ГВС до 83% ведет к снижению $A_{\text{дин}}$ до 316 мг/см^3 , что составляет только 14% потери динамической емкости.

Полученные результаты позволяют отметить повышение в данных условиях эксперимента, сорбционной способности активных углей, при высокой влажности ГВС в ряду: исходный АУ—АУ/ФМ—АУ/ФХМ.

При уменьшении скорости ГВС до скорости характерной для индивидуальных средств защиты органов дыхания ($V_{\text{уд}} = 0.5 \text{ л/мин см}^2$), влияние модификатора на $A_{\text{дин}}$ сорбентов несколько изменяется. Полученные результаты приведены в табл. 2.

Как видно из представленных в табл. 2 данных, активный уголь, модифицированный по физико-

Таблица 2. Динамическая емкость $A_{\text{дин}}$, мг/см^3 модифицированных активных углей СКТ-6 по парам бензола при его различной исходной концентрации (C_0) и различной относительной влажности ГВС (Φ), $V_{\text{уд}} = 0.5 \text{ л/мин см}^2$

| Адсорбент/методика модифицирования | $A_{\text{дин}}$, мг/см^3 | | | | | Y |
|------------------------------------|-------------------------------------|---------------|---------------|-------------------------|---------------|------|
| | $C_0 = 17 \text{ мг/л}$ | | | $C_0 = 10 \text{ мг/л}$ | | |
| | $\Phi = 44\%$ | $\Phi = 69\%$ | $\Phi = 91\%$ | $\Phi = 69\%$ | $\Phi = 91\%$ | |
| Исходный АУ | 90 | 76 | 51 | 66 | 51 | 0.20 |
| АУ/ФМ | 100 | 90 | 70 | 80 | 68 | 0.23 |
| АУ/ФХМ | 127 | 100 | 87 | 93 | 90 | 0.25 |

химической методике, также значительно превосходит в исследуемых условиях исходный сорбент по значению динамической емкости. При исходной концентрации паров бензола в ГВС составляющей, как и в предыдущем эксперименте (табл. 1) 17 мг/л, это увеличение достигает 1.3–1.7 раза. При содержании бензола в ГВС равном 10 мг/л повышение $A_{\text{дин}}$ для активного угля, модифицированного ФХМ, составляет величину 1.4–1.8. Для АУ/ФМ данная величина составляет 1.14–1.37. Как видно при сравнении результатов, приведенных в табл. 1 и 2, преимущество активных углей, модифицированных фуллеренами, при поглощении паров бензола в динамических условиях проточного адсорбера в завлажненных средах, проявляется более явно при более высоких значениях скоростей ГВС. Данный эффект обусловлен различием кинетических характеристик поглощения паров воды и бензола гидрофобными углеродными адсорбентами. Как видно из приводимой табл. 2, модифицирование фуллеренами приводит к повышению на 15–20% гидрофобности поверхности адсорбента Y , определенной по изотерме сорбции паров воды в соответствии с методикой [11]. При этом снижается скорость процесса поглощения паров воды, обусловленная уменьшением сродства активной поверхности адсорбента к молекулам воды.

Сорбционные свойства адсорбента по отношению к парам бензола не снижаются, что не отражается на скорости адсорбции бензола. Таким образом, введение в активный уголь фуллеренов в количестве 40 мкг/г приводит к преимуществу модифицированного активного угля перед исходным в условиях влажного потока воздуха, особенно при высоких скоростях ГВС.

При этом также отмечается, как и в предыдущих условиях эксперимента, повышение сорбционной способности активных углей при высокой влажности ГВС в ряду: исходный АУ–АУ/ФМ–АУ/ФХМ.

Такое действие фуллерена обусловлено его влиянием на поверхностные свойства углеродного материала.

В литературе неоднократно отмечалось о возможности использования фуллеренов в качестве модификатора различных поверхностей и объемных материалов, таких как резина для изменения ее фрикционных свойств, цементы для изменения прочности на раздавливание, асфальты – прочности на истирание и пр., причем количество модификатора составляло от нескольких десятых до тысячных массовых долей. В большинстве случаев такие изменения свойств объясняют влиянием фуллеренов на различные физические химические процессы, сопутствующие эксплуатации материалов, например, влияние фуллеренов на процессы гидратации при затвердевании материалов [4, 12, 13].

Вероятно, и в данном случае, кластеры фуллерена, обладая высокой поляризуемостью, при контакте с углеродной поверхностью приобретают дипольный момент, который приводит к усилению межмолекулярных взаимодействий. То есть авторы предполагают, что нанесение фуллеренов на поверхность адсорбента приводит к возникновению дополнительного адсорбционного потенциала на поверхности, обуславливающего усиление дисперсионного взаимодействия между адсорбатом и адсорбентом (бензолом).

Определяющей стадией в методике получения модифицированных фуллеренами активных углей является перевод фуллерена в водную среду.

Использование стабилизатора, являющегося солюбилизатором по отношению к фуллеренам, позволяет повысить эффективность диспергирования фуллерита в воде, и существенно снизить тенденцию фуллерена к агрегации в воде [5, 14].

При этом размер кластеров снижается, а их количество повышается [9], что приводит к более однородному распределению модификатора на поверхности угля и способствует росту сорбционной активности адсорбента. Но, следует отметить, что при недостаточно тщательной регенерации активного угля, как было ранее показано в работах авторов [5], модифицированного с использованием органического стабилизатора фуллеренов в воде, стабилизатор блокирует пористую структуру материала, и сорбционные свойства активного угля могут резко снижаться.

Методика без использования стабилизатора значительно сокращает продолжительность получения и затраты на модифицирование, так как отпадает необходимость в стадии регенерации модифицированного материала. Однако, несомненно, что степень диспергирования фуллерита в этом случае уступает предыдущей методике.

Таким образом, с одной стороны активность адсорбента, модифицированного по ФХМ выше, по сравнению с ФМ, однако, затраты на ФХМ выше, в связи с расходами на приобретение органического стабилизатора и проведение регенерации водяным паром, направленной на удаление стабилизатора.

Для определения оптимального содержания фуллерена в активном угле были получены образцы с содержанием фуллерена 20, 40 и 60 мкг/г по двум представленным выше методикам с последующим определением времени защитного действия (рис. 4).

Как видно из представленных графических зависимостей, наибольшая активность адсорбента наблюдается при содержании фуллерена в активном угле равном 40 мкг/г (0.004 мас. %), причем экстремальный вид зависимостей и положение экстремума характерно для обеих методик.

Данную экстремальную зависимость можно объяснить тем, что при повышении concentra-

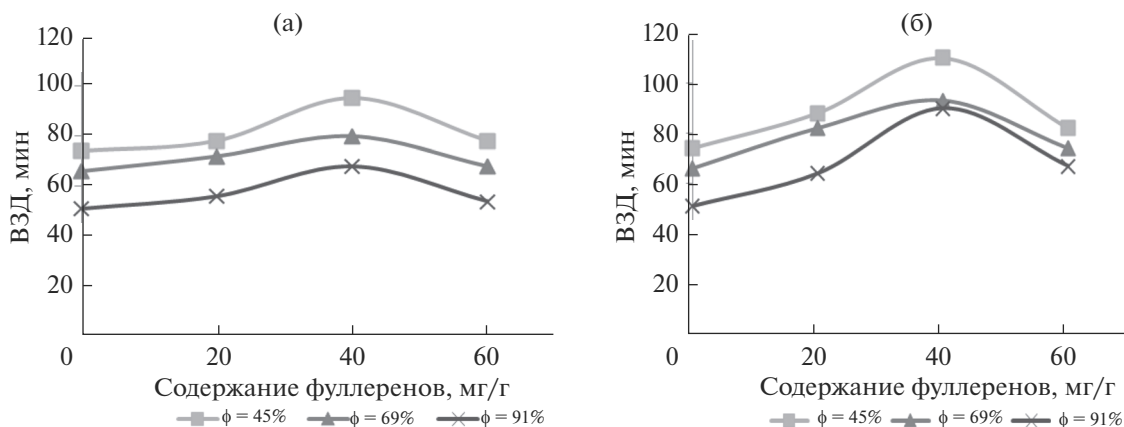


Рис. 4. ВЗД в зависимости от содержания фуллеренов в АУ, полученных с использованием ФХМ (а) и ФМ (б), $V_{уд} = 0.5$ л/мин см², $C_0 = 10$ мг/л.

ции фуллеренов до определенного значения на поверхности активного угля за счет поляризованности кластеров фуллеренов усиливается дисперсионное взаимодействие между поверхностью сорбента и сорбатом, обуславливая повышение ВЗД, за счет усиления адсорбционного потенциала. При дальнейшем увеличении концентрации фуллеренов на поверхности происходит перекрывание адсорбционных полей, создаваемых поляризованной молекулой фуллерена, в результате чего дисперсионное взаимодействие снижается, и уменьшается ВЗД.

ВЫВОДЫ

1. Модифицирование активного угля микроколичествами фуллеренов способствует повышению его сорбционной активности по парам органических соединений в газовых средах высокой влажности в 1.2–2.0 раза.

2. Повышение линейной скорости влажного газового потока ведет к увеличению преимущества модифицированного фуллеренами активного угля перед исходным адсорбентом по отношению к парам органического компонента, в связи со снижением конкурентной сорбции паров воды.

3. Установлено, что содержание фуллеренов в активном угле равное 40 мкг/г ведет к максимальному увеличению сорбционной активности углеродного адсорбента по отношению к парам бензола во влажных средах.

Результаты получены в рамках государственного задания Минобрнауки России № 10.7499.2017/8.9 на выполнение государственных работ в сфере научной деятельности – инициативные научные проекты “Научные основы создания гидрофобных микропористых углеродных адсорбентов для

повышения селективности сорбционного поглощения микропримесей органических соединений из водных и завлажненных газовых сред”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Новый справочник химика и технолога: Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ: Ч. 1 / Ред. Поконова Ю.В., Страхов В.И. СПб.: Профессионал; СПб.: Мир и семья, 2002. 978 с.
- Сидоров Л.Н. и др. Фуллерены. Москва: Экзамен, 2005. 688 с.
- Ягодкин Ю.Д., Савченко А.Г., Горшенков М.В. и др. // Материаловедение. 2014. № 3. С. 3.
- Пухаренко Ю.В., Староверов В.Д., Рыжов Д.И. // Технологии бетонов. 2015. № 3–4 (104–105). С. 40.
- Самонин В.В., Подвизников М.Л., Никонова В.Ю. и др. Сорбирующие материалы, изделия, устройства и процессы управляемой адсорбции. СПб.: Наука, 2009. 271 с.
- Podvaznikov M.L., Samonin V.V., Spiridonova E.A. et al. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2009. V. 45. № 2. P. 197.
- Патент РФ № 2322288. Опубликовано 20.04.2008. Бюл. № 11.
- Ma X., Bouchard D. // Environ. Sci. Technol. 2009. V. 43. № 2. P. 330.
- Мчедлов-Петросян Н.О. // Хімія, фізика та технологія поверхні. 2010. Т. 1. № 1. С. 19.
- ГОСТ 16188-70 Сорбенты. Метод определения прочности при истирании.
- Дубинин М.М., Заверина Е.Д. // ЖФХ. 1947. Т. 21. Вып. 8. С. 1373.
- Королев Е.В., Баженов Ю.М., Береговой В.А. // Строительные материалы. 2006. № 9. С. 76.
- Бурьянов А.Ф. // Сухие строительные смеси. 2012. № 2. С. 37.
- Хохряков А.А., Кизима О.А., Булавин Л.А. и др. // Кристаллография. 2007. Т. 52. № 3. С. 509.