

ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИОННО-КИНЕТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ УГЛЕРОДНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИТ ИЗ АНТРАЦИТОВ МЕТОДАМИ ХРОМАТОГРАФИИ И ТЕРМОДЕСОРБОМЕТРИИ

А.В. Бервено, В.П. Бервено

Углеродные молекулярные сита (УМС) используются для разделения газовых смесей (воздуха на азот и кислород, синтез-газа на водород и монооксид углерода), концентрирования метана и других вредных газов. Получены и изучены сорбционно-кинетические свойства сорбентов из антрацитов Кузбасса. По данным газовой хроматографии определены удерживаемые объёмы и коэффициент разделения газов. Наибольшие удерживаемые объёмы характерны образцам с обгаром от 5,6 до 8 %. По данным термодесорбиметрии определены поверхностные характеристики сорбентов – площадь поверхности, объёмы микро- и мезопор, распределение пор по размерам.

Ключевые слова: углеродные молекулярные сита, антрацит, сорбционные свойства, хроматография, разделение газов, удерживаемые объёмы, поры, обгар.

ВВЕДЕНИЕ

Пористые углеродные материалы – сорбенты, человечество использует на протяжении многих столетий. Углеродные нанопористые сорбенты используются для очистки воздуха, разделения газов методом короткоциклового безнагревной адсорбции (воздуха на кислород и азот; синтез-газ на водород и монооксид углерода, природный газ на метан и гелий и др.), детектирования и концентрирования метана, углекислого газа и вредных летучих органических соединений. Углеродные сорбенты находят применение в хроматографии, в сорбционных ловушках, используемых в экологическом анализе.

Особый интерес вызывают углеродные нанопористые материалы при использовании их в качестве подложки для суперконденсаторов нового поколения (ионисторов), электродов для литий-ионных аккумуляторов, в топливных элементах и аккумуляторах водорода. Актуальность разработки, направленной на создание эффективных сорбционных материалов заключается в том, что на рынке РФ существует дефицит в этих материалах из-за отсутствия их промышленного производства. В результате для производства аккумуляторов и ионисторов закупают зарубежные дорогостоящие материалы («Лиотех»).

Для изготовления ионисторов и нанесения катализаторов в качестве подложки наиболее пригодны мелкодисперсные малозольные (около 2,5%) порошковые углеродные материалы обладающие микропорами размером 1-2,5 нм объёмом до 0,5 см³/г, высокой площадью поверхности – до 1500-3000 м²/г.

Методика получения эффективных углеродных нанопористых материалов из камен-

ноугольного сырья – углей Кузбасса разрабатывается специалистами Института углехимии и химического материаловедения СО РАН.

Для устойчивого получения углеродных сорбентов с требуемыми свойствами необходимо знание закономерностей формирования их нанотекстуры, а также связи её характеристик с сорбционными, кинетическими характеристиками.

Элементарные нанотекстурные фрагменты в углеродных материалах – волокнах и углях являются ассоциатами молекул аренов (графенов). Количество макромолекул в ассоциатах и их расположение в углях играет важную роль при формировании микропористой структуры при их термохимической активации.

Промышленно значимым сырьём для производства активных углей традиционно являются антрациты, каменные и бурые угли. В последние годы все более активно используют полимеры, природные неорганические, органические и материалы (золы, кокс, силикагели, глины, алюмогели и др.).

Как известно сорбционные свойства углеродных материалов определяются распределением пор по размерам, площадью поверхности, размером и объемом микро-, мезо- и транспортных макропор, электронно-обменными свойствами: природой активных центров, зарядом поверхности, электронодонорной способностью и сродством к электронной молекул аренов, составляющих поверхность пор.

Окислительная активация исходных антрацитов с получением микропористых углеродных материалов происходит за счёт выгорания средней молекулы аренов в ассоциа-

ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИОННО-КИНЕТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ УГЛЕРОДНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИТ ИЗ АНТРАЦИТОВ МЕТОДАМИ ХРОМАТОГРАФИИ И ТЕРМОДЕСОРБОМЕТРИИ

тах из трёх-семи молекул – в элементарных нанотекстурных фрагментах (ЭНТФ) матрицы углеродных материалов [1, 2]. При такой обработке углей образуется сорбционный материал, который сохраняет гидрофильные компоненты, увеличивается пористость, сорбционно-кинетические характеристики и резко возрастает площадь поверхности. В зависимости от степени обгара материала можно получать сорбенты с разными характеристиками поверхности и распределением пор по размерам.

Эффективность сорбционных углеродных материалов определяется шириной щелевых пор, размером молекул аренов, боковые поверхности которых являются стенками пор (рисунок 1 и рисунок 2 по данным рентгеновской дифрактометрии), а также объемом этих пор.

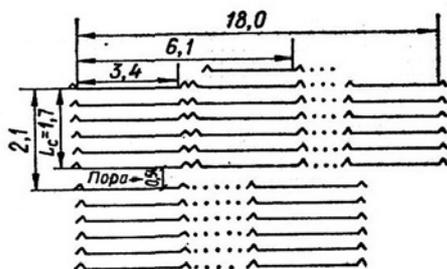


Рисунок 1. Надмолекулярная структура антрацитов, содержание углерода 91-95% [3].

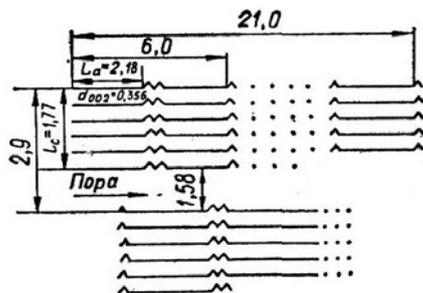


Рисунок 2. Надмолекулярная структура антрацитов, содержание углерода 91-95% [3].

Поры, имеющиеся в исходных углеродных материалах, являются наноразмерными. При этом молекул (слоев) в ассоциате 3-7.

Для получения микропористых сорбентов из антрацитов, в том числе «раскрытия» пор между графенами в исходных антрацитах проводили их термическую окислительную активацию.

ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ

Углеродные молекулярные сита из антрацитов Кузбасса, активированные в кисло-

роде воздуха при различных температурах, с разной степенью обгара (убыли массы), с малой зольностью – около 2,5%.

Методика работы

Состав функциональных групп изучали по данным ИК-спектроскопии с Фурье-дифрактометром.

Структуру и нанотекстуру, элементный состав исходных и активированных антрацитов исследовали с помощью электронного сканирующего микроскопа и энергодисперсионного спектрометра.

Для изучения пористости использовали сорбцию в сорбент бензола, толуола, воды, метанола. Сорбционно-кинетические свойства изучали с помощью газовой хроматографии (водорода, гелия, азота, кислорода, метана, монооксида углерода и их смесей).

Распределение пор по размерам, объем микропор и площадь поверхности полученных молекулярных сит анализировали с помощью термодесорбтометрии – в качестве сорбатов использовали водород, углекислый газ и азот (методы расчета – БЭТ, по Т-кривой, ТОЗМ).

РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

Изучены сорбционно-кинетические свойства сорбентов, полученных парогазовой активацией антрацита при различных температурах. Установлено, что сорбционная емкость адсорбентов увеличивается до обгара 36,6% [4].

При обгаре около 10-15% получено УМС с довольно узким распределением микропор по размерам (0,65 и 0,8 нм). По данным термодесорбтометрии определена суммарная поверхность полученных УМС по сорбции водорода - $SBET=408,4 \text{ м}^2/\text{г}$, поверхность мезопор $S_{me}=52,3 \text{ м}^2/\text{г}$, объем микропор $V_{mi}=0,154 \text{ см}^3/\text{г}$ (по методу БЭТ).

По данным газовой хроматографии определены удерживаемые объемы и коэффициент разделения газов. Наибольшие удерживаемые объемы характерны образцам с обгаром от 5,6 до 8 %. Наивысший коэффициент разделения водорода и монооксида углерода ($Kp=22-30$) достигнут в образцах с обгаром около 10-12 % и размером фракции 0,1-0,3 мм [5].

С помощью ИК-спектроскопии анализировали функциональные группы в полученных углеродных материалах, их состав. По ИК-спектрам контролировали наличие ОН-групп; ОН-замещенных ароматических С=С групп или С=О (по таблице Киселёва для углей и углеродных материалов).

При убыли массы более 43 % начинается обгар частиц антрацита с поверхности, постепенное разрушение частиц антрацита, а также некоторое снижение удельных удерживаемых объемов газов, а также резкое уменьшение коэффициента разделения водорода и монооксида углерода, что говорит об исчезновении пор размером около 0,25-0,3 нм.

По данным ИК-спектроскопии и элементного анализа при активации увеличивается концентрация ОН-групп.

В результате исследований полученных сорбентов установлено, что наиболее эффективным в концентрировании метана является образец с обгаром 6-10 % (1,5-2 л/г). По данным газовой хроматографии установлено, что наилучшее разделение монооксида углерода и водорода характерно для образца сорбента с обгаром около 7%.

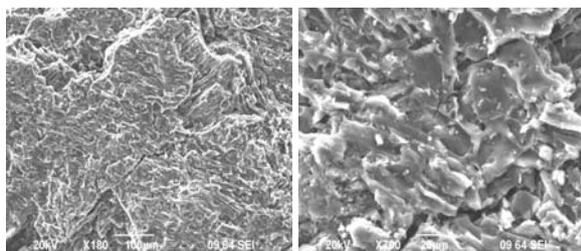


Рисунок 3. Микрофотографии образцов мезопористых материалов из антрацитов с обгаром более 40 %.

Таблица 1

Коэффициенты разделения газов (Кр) в зависимости от степени обгара исходного материала

Размер фракции, мм	Обгар, %	Кр CO/H ₂
0,125-0,32	0	1,1
0,125-0,4	5,3	19,43
0,09-0,4	6,2	16,4
0,125-0,3	6,5	18,95
0,125-0,3	8,6	15,26
0,125-0,5	12,2	9,14
0,5-0,6	13	1,19
0,12-0,4	5	24
0,09-0,4	6,6	18,7
0,09-0,4	7,9	13,83
0,12-0,3	10,2	17,1
0,09-0,3	10,3	30
0,09-0,4	28,6	15,74
0,5-0,6	36,6	1,13
0,5-0,6	55	1,22

Из данных, представленных в таблице видно, что при увеличении степени обгара в

углеродных сорбентах сначала увеличивается объём микропор, сорбирующих монооксид углерода, затем - пор, близких по размеру молекулам азота и кислорода, а после обгара антрацитов более 36,6% пористость перестаёт расти, уменьшается число микропор, что говорит об обгаре с поверхности и схлопывании пор.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработаны научные основы получения углеродных молекулярных сит из углеродных материалов, выяснены механизмы формирования микропор в углеродных волокнах и антрацитах.

2. Из антрацитов Кузбасса получено УМС с узким распределением пор по размерам – 0,6 и 0,8 нм.

3. Окислительная активация антрацитов позволяет увеличить в 15-30 раз удельную площадь поверхности и объём микропор.

4. Суммарная поверхность углеродного сорбента с обгаром около 15% - S=408.4 м²/г, поверхность мезопор - 52.3 м²/г, объём микропор 0.154 см³/г.

5. Установлено, что наибольшая сорбционная ёмкость по монооксиду углерода и метану характерна УМС, полученного при степени обгара до 10% - около 2 л/г.

6. Получены углеродные молекулярные сита, эффективные в разделении синтез-газа коэффициентами разделения 10-30.

Авторы благодарят за участие в анализах образцов УМС С.Ю. Лырщикова.

Работа выполнена при частичной поддержке фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере по программе "СТАРТ".

СПИСОК литературы:

1. Stoeckli F., Daguerre E., Gulliot A. Carbon, 37, [12], 1999, P. 2075.
2. Бервено А.В., Бервено В.П. // Физикохимия поверхности и защита материалов, Т.45, №4, 2009, С. 411-414.
3. Саранчук В.И., Айруни А.Т., Ковалев К.Е. Надмолекулярная организация, структура и свойства угля, К., 1988.
4. Бервено А.В., Бервено В.П. // Ползуновский вестник, №3, 2009, С. 189-192.
5. Бервено А.В., Бервено В.П. // Сборник тезисов IV Межрегиональной научно-практической конференции с международным участием «Инновации в угольной отрасли и экономике Кузбасса», 28-29 апреля 2011, Белово, С. 13-17.