

На правах рукописи



НГУЕН ВАН ХУИ

**РАЗРАБОТКА НАУЧНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ОСНОВ СИНТЕЗА
УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ С РЕГУЛИРУЕМОЙ ПОРИСТОЙ
СТРУКТУРОЙ**

02.00.13 - Нефтехимия

Автореферат
диссертации на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Москва 2020

Работа выполнена на кафедре «Технологии нефтехимического синтеза и искусственного жидкого топлива им. Башкирова А.Н.» ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет»

Научный руководитель: Доктор технических наук, доцент
Пешнев Борис Владимирович

Официальные оппоненты: **Эпштейн Светлана Абрамовна**
Доктор технических наук, старший научный сотрудник,
профессор кафедры физики, заведующая Научно-Учебной
Испытательной Лабораторией "Физико-химии углей" Национального исследовательского технологического университета "МИСиС"

Нистратов Алексей Викторович
Кандидат технических наук, доцент кафедры промышленной экологии ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»

Ведущая организация: ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова»

Защита диссертации состоится 31 марта 2020 года в 14 часов 30 минут в аудитории М119 на заседании диссертационного совета Д 212.131.08 на базе ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» по адресу: 119571, г. Москва, Проспект Вернадского, 86.

С диссертацией и авторефератом можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» и на интернет-сайтах: ВАК РФ <https://vak.minobrnauki.gov.ru/> и ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» <https://www.mirea.ru/>

Автореферат разослан « ____ » _____ 2020 г.



Ученый секретарь диссертационного совета
к.т.н., доцент

Анохина Е.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В технологических процессах нефтехимического и органического синтеза широкое распространение получили пористые углеродные материалы. Они используются как носители катализаторов, сорбенты для очистки водных стоков, улавливания легколетучих органических растворителей для снижения их выбросов в атмосферу и последующего возврата в технологический цикл. Углеродные сорбенты также незаменимы при ликвидации техногенных аварий, связанных с разливом нефтепродуктов. Возможность и целесообразность применения углеродных сорбентов по тому или иному направлению определяется их адсорбционной поверхностью, объёмом мезо- и микропор.

Технология производства углеродных сорбентов предполагает окислительную активацию исходных углеродных материалов (углей, коксов, технического углерода, в т.ч. пироуплотнённого) воздухом, водяным паром, диоксидом углерода или их смесями. При этом, варьируя условия активации (температуру, природу и расход активирующего агента, продолжительность процесса) можно управлять характеристиками пористого пространства образующегося сорбента. Следует отметить, что технология синтеза пористых углеродных сорбентов базируется на эмпирическом подходе, не рассматривающем взаимодействие активирующего агента и исходного углеродного материала как топохимическую реакцию. Вместе с тем, количество и локализация на поверхности исходного материала активных центров, на которые адсорбируется активирующий агент, должны оказывать существенное влияние на формирование пористой структуры сорбента.

Цель работы: разработка научно-технологических основ синтеза углеродных сорбентов и носителей катализаторов с заданными параметрами пористого пространства окислительной активацией углеродных материалов.

Для достижения поставленной цели было необходимо решить следующие **задачи:**

- Активацией углеродных материалов, различающихся степенью упорядоченности кристаллической структуры, используя для этих целей воздух, диоксид углерода, водяной пар, и варьируя условия проведения процесса (температуру, расход активирующего агента, время активации) синтезировать пористые углеродные сорбенты;
- Определить характеристики (адсорбционную поверхность, характеристики пористого пространства, сорбционную ёмкость) синтезированных образцов;
- Предложить математическую модель, позволяющую оценить долю реакций порообразования при окислительной активации углеродных материалов по изменению адсорбционной поверхности и насыпной массе образца в процессе окисления.

Научная новизна

- Предложено окислительную активацию углеродных материалов рассматривать как топохимическую реакцию, включающую стадии адсорбции (хемосорбции) окисляющего агента на активных центрах подложки (поверхности исходного углеродного материала) и последующего взаимодействия с подложкой, приводящего к образованию пор. Показано, что адсорбция (хемосорбция) активирующего агента происходит по ненасыщенным углерод-углеродным связям и функциональным группам, локализованным в аморфном углероде, формирующем границы кристаллитов исходного материала;
- Установлено, что на пористое пространство образующегося углеродного сорбента существенно влияют графитированность и размеры кристаллитов исходного материала. Показано, что, варьируя размеры кристаллитов возможно изменять характеристики пор сорбента;
- Установлен характер влияния природы и расхода окисляющего агента, температуры активации, предварительной обработки материала на долю реакций порообразования, пористое пространство и сорбционные характеристики получаемого сорбента.

Практическая значимость:

- Окислительной активацией антрацита получены углеродные сорбенты, не уступающие по показателям адсорбентам типа уголь БАУ и сибунит;
- Предложена математическая модель, позволяющая по изменению адсорбционной поверхности и насыпной массы образца в процессе активации, определить долю реакций окисления, приводящих к образованию пор, оценить количество пор. Это позволяет сопоставлять сорбенты, полученные в разных условиях до тестирования их сорбирующей способности;
- Показано, что предварительное окисление исходного материала в «жестких» условиях позволяет получить сорбенты с большей адсорбционной поверхностью и сорбирующей способностью;
- Результаты диссертационной работы внедрены в учебный процесс.

Методология исследования базировалась на построении математических моделей, описывающих изменения адсорбционной поверхности и пористого пространства углеродного материала при его окислении, проведении натурального эксперимента, сопоставлении экспериментальных и расчётных данных. В работе использовались стандартные и оригинальные методы определения физико-химических характеристик сорбентов.

Положения, выносимы на защиту:

- Положение о реакции окисления углеродных материалов как топохимической, начинающейся с адсорбции окисляющего агента на активных центрах, которыми яв-

ляются ненасыщенные углерод-углеродные связи и функциональные группы аморфного углерода окисляемого материала;

- Математическая модель, позволяющая по изменению адсорбционной поверхности и насыпной массы образца в процессе активации, определить долю реакций окисления, приводящих к образованию пор, оценить количество пор;
- Результаты исследований влияния температуры окисления, природы и расхода окисляющего агента, степени графитизации окисляемого материала на его эволюцию в процессе активации, характеристики формирующихся пор;
- Влияние предварительного окисления в «жестких» условиях на процессы порообразования;
- Данные о сорбционной способности синтезированных образцов в сравнении с традиционными углеродными сорбентами.

Достоверность результатов. Достоверность результатов обеспечена применением современных методов определения адсорбционной поверхности и пористого пространства дисперсных материалов, большим объемом экспериментальных данных, согласованностью результатов, полученных с использованием различного оборудования, согласованностью экспериментальных результатов с предложенными математическими моделями и с их непротиворечивостью литературным данным.

Личный вклад соискателя. Автор непосредственно принимал участие в постановке задач, планировании и проведении экспериментальных исследований, в проведении физико-химических исследований полученных сорбентов, обработке полученных данных, подготовке полученных данных к печати и их апробации.

Апробация работы: основные результаты работы были представлены на научных конференциях: III Всероссийской молодежной научной конференции «Экологобезопасные и ресурсосберегающие технологии и материалы» (Улан-Удэ, 2017), 11-ой Международной конференции «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технологии» (Москва, Троицк, 2018), XII Международной конференции молодых ученых по нефтехимии (Звенигород, 2018), III Всероссийской научной конференции (с международным участием) «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов» (Иваново, 2018), Международной научной конференции «Полифункциональные химические материалы и технологии» (Томск, 2019), II Международной конференции молодых ученых, работающих в области углеродных материалов (Москва, Троицк, 2019), XXI Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Санкт-Петербург, 2019).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 9 печатных и 1 электронная работа, в том числе 2 статьи в журналах перечня ВАК, один из которых входит в базы

цитирования Scopus и Web of Science, тезисы 7 докладов на Международных и Всероссийских научных конференциях и одно учебное издание.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения и 3 глав, выводов и списка литературы. Основное содержание диссертации включает обзор научно-технической литературы; главу, в которой приведены характеристики объектов исследования, описаны методики проведения экспериментов и анализа образующихся продуктов; главу с обсуждением полученных результатов. Список цитируемой литературы включает 165 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении к диссертации изложены актуальность работы, сформулированы ее цели и задачи.

Первая глава диссертации посвящена обзору научно-технической и патентной литературы. Рассмотрены пористые углеродные материалы, используемые в качестве носителей катализаторов и сорбентов, причины обуславливающие их широкое применение и требования, к ним предъявляемые. Указано, что наиболее широкое применение для этих целей находят активные угли, а с 90-х годов XX века упоминается углерод-углеродный материал Сибунит. Отмечено, что технология получения активных углей и Сибунита предполагает окислительную активацию исходного углеродного материала воздухом, водяным паром, диоксидом углерода или их смесями. При этом характеристики образующегося сорбента зависят от температуры, природы окисляющего агента, продолжительности активации. Вместе с тем вся эта информация носит эмпирический характер, только фиксирующий полученный результат, но не объясняющий его.

По результатам анализа научно-технической литературы о взаимодействии углеродных материалов с окисляющими агентами (кислородом воздуха, водяным паром, диоксидом углерода), предложено реакцию окисления углеродных материалов рассматривать как топохимическую реакцию, включающую стадии адсорбции окислителя на активных центрах поверхности и последующее химическое взаимодействие с нею. Предположено, что активными центрами адсорбции является аморфный углерод, локализованный на границах кристаллитов исходного материала. В таком случае варьируя размеры кристаллитов (подбирая или изменяя термообработкой) можно управлять процессом порообразования.

Во второй главе диссертации представлены характеристики объектов исследования, описаны методики проведения экспериментов и анализа продуктов.

Объектами исследования, исходя из цели и задач работы, выбран графит марки МГ, технический углерод (ТУ) марок N220 и N234 (в том числе подвергавшийся термообработ-

ке в инертной среде при 2400°C) и антрацит группы А2, марки АО («антрацит орех»). Эти материалы (графит, ТУ) различались дисперсностью и размерами кристаллитов, что позволяло оценить влияние протяжённости границ кристаллитов на закономерности протекания реакции окисления. Некоторые характеристики объектов исследования приведены в табл. 1.

Таблица 1 – Физико-химические характеристики объектов исследования

| Образец | Показатель | | | | |
|------------|---|---------------|------------------------------|-------------------------|----------------|
| | Удельная поверхность, м ² /г | Дисперсность | Плотность, г/см ³ | Размер кристаллитов, нм | |
| | | | | L _a | L _c |
| МГ | 4,5 | 2,85±0,05 мкм | 2,0790 | 24,8 | 9,1 |
| ТУ N234 | 111 | 32 нм | 1,7603 | 3,0 | - |
| ТУ N220 | 116 | 27нм | 1,7828 | 3,2 | - |
| ТУ N234гр* | 102 | 32нм | 1,8013 | 7,5 | - |
| ТУ N220гр* | 98 | 27нм | 1,8179 | 7,6 | - |
| A2 АО | 0,5 | 1-2 мм | 1,9566 | - | - |

*- образцы, подвергнутые термообработке

Активацию проводили в проточной установке, в области температур от 450 до 1000 °С, используя воздух, диоксид углерода и водяной пар. Навеска образца составляла 0,05-0,20 г, а расход активирующего агента варьировался от 5 до 50 мл/мин. Отношение объема углеродного материала к расходу активирующего агента определяли, как время контактирования (τ).

В процессе активации фиксировали изменение массы, объёма и адсорбционной поверхности образца. Под степенью активации (q) понимали отношение убыли массы образца (в результате окисления) к массе исходной навеске.

Адсорбционную поверхность образцов определяли по низкотемпературной адсорбции азота. В основу методики определения плотности образцов положен ГОСТ 3900-85.

Характеристики пористого пространства определяли на вакуумной установке типа весов Мак-Бена и на автоматическом анализаторе Gemini VII фирмы Micromeritics¹. Для определения сорбционной способности (по метиловому оранжевому) использовалась методика ГОСТ 4453-74.

Рентгеноструктурный анализ проводился на дифрактометре Bruker D8 Advance в CuK_α – излучении².

¹ Автор благодарен Бонгу Х.К., д.х.н., проф. РТУ МИРЭА; Гавриловой Н.Н., к.х.н., доц. РХТУ им. Д.И. Менделеева; Ле Х.Ж., сотруднику Вьетнамской академии наук и технологий за помощь в проведении этих исследований

² Автор благодарен Кузьмичёвой Г.М., д.х.н., проф. РТУ МИРЭА за помощь в проведении этих исследований.

Для определения дисперсности частиц использовался лазерный анализатор размера частиц LS 13320 (Beckman Coulter, США)³.

В третьей главе приведены полученные результаты и их обсуждение.

Типичные зависимости изменения массы и адсорбционной поверхности образца в процессе активации показаны на рис. 1.

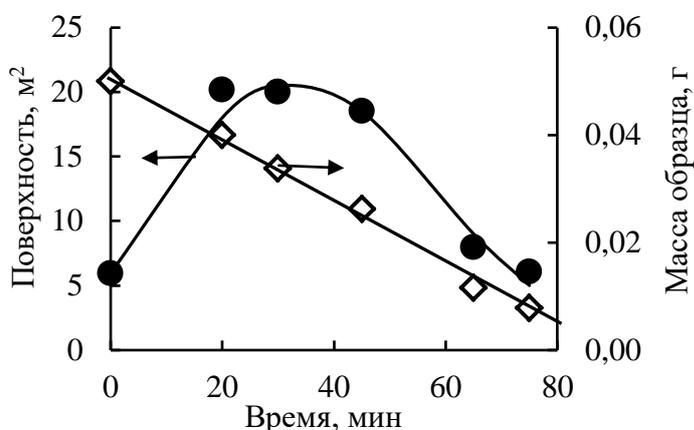


Рисунок 1. Изменение адсорбционной поверхности и массы образца TU N234 при активации. Температура 550 °С, расход окисляющего агента (воздуха) – 5 мл/мин., $\tau=1,8$ с.

Важно, что при экстремальном (с максимумом) характере изменения адсорбционной поверхности образца, его масса монотонно снижалась. Это свидетельствует о том, что не вся поверхность образца участвует в реакции, а линейный характер изменения массы позволял по тангенсу угла наклона определить скорость реакции. При этом повышение температуры и расхода активирующего агента приводило к увеличению скорости процесса (рис. 2).

Установлено влияние природы активирующего агента на скорость окисления, которые существенно различались для различных материалов (рис.3). Подтверждено, что наибольшую активность в реакциях окисления проявляет воздух, а наименьшую – диоксид углерода. Кроме температуры окисления, природы и расхода активирующего агента на скорость реакции влияла также поверхность окисления, с увеличением которой она возрастала.

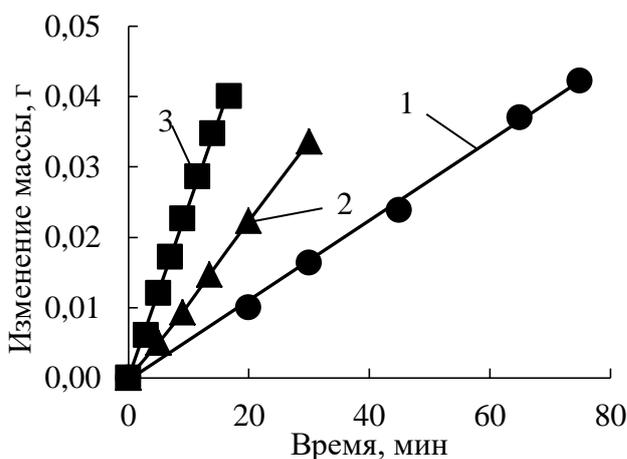


Рисунок 2. Влияние температуры активации и расхода воздуха на изменение массы N234 при окислении. 1 – температура 550 °С, расход газа 5 мл/мин ($\tau= 1,8$ с); 2 – температура 550 °С, расход газа 30 мл/мин ($\tau=0,3$ с); 3 – температура 700 °С, расход газа 30 мл/мин ($\tau=0,3$ с)

³ Автор благодарен Львовскому А.И., инженеру 1-й категории РТУ МИРЭА за помощь в проведении этих исследований

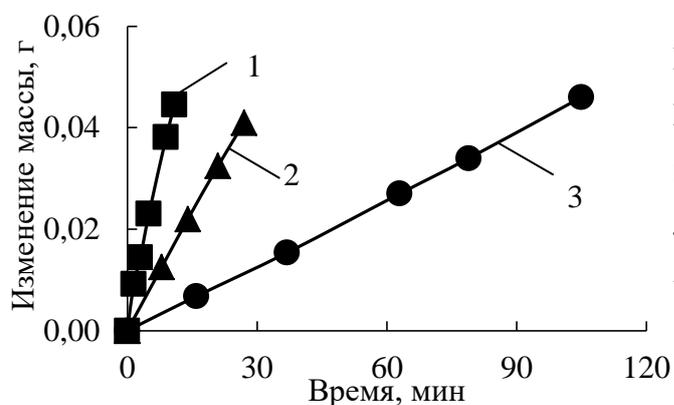


Рисунок 3. Изменение массы образца N234 в процессе окисления воздухом (1), водяным паром (2), диоксидом углерода (3). Температура – 900 °С, $\tau=0,3$ с.

Химическому взаимодействию активирующего агента с поверхностью углеродного материала предшествует стадия адсорбции (хемосорбции) окислителя. По данным рис. 1 можно говорить, что происходит адсорбция не по всей поверхности материала, а только по активным центрам, которые (наиболее вероятно) локализируются на границах кристаллитов подложки (углеродного материала), сформированных аморфным углеродом и содержащим ненасыщенные углерод-углеродные связи и функциональные группы. В этом случае скорость реакции должна быть пропорциональна протяжённости границ.

Для подтверждения предположения было выбрано несколько образцов технического углерода, различавшихся дисперсностью частиц и параметром L_a кристаллитов углерода. Во всех случаях предполагалось, что кристаллиты углерода выходят на поверхность сажевых частиц базисной плоскостью, которая имеет форму круга диаметром L_a , а сами сажевые частицы имеют форму шара, диаметром d . Протяжённость границ рассчитывали делением площади поверхности шара на площадь круга (определяли количество кристаллитов на поверхности), а затем вычисляли их суммарный периметр. В табл. 2 представлены результаты экспериментов.

Таблица 2 - Влияние протяжённости границ кристаллитов на скорость окисления технического углерода. Температура 1000 °С, окисляющий агент CO_2 , расход CO_2 – 30 мл/мин

| Образец | Диаметр частиц, нм | Параметр L_a кристаллитов, нм | Протяжённость границ, нм | Удельная поверхность, m^2/g | Скорость реакции окисления | |
|---------|--------------------|---------------------------------|--------------------------|-------------------------------|----------------------------|---------------------|
| | | | | | мг/мин | мг/мин* $m^2_{исх}$ |
| N220гр | 27 | 7,6 | 1200 | 102 | 0,152 | 0,028 |
| N234гр | 32 | 7,5 | 1700 | 98 | 0,361 | 0,070 |
| N220 | 27 | 3,2 | 2900 | 116 | 0,786 | 0,119 |
| N234 | 32 | 3,0 | 4300 | 111 | 0,881 | 0,149 |

Полученные результаты (в том числе и учитывающие начальные значения адсорбционной поверхности образца) подтверждают, что увеличение протяжённости границ кристаллитов (количества мест для локализации активных центров адсорбции активирующего агента) сопровождается возрастанием скорости реакции окисления.

При анализе рис.1 отмечен экстремальный характер изменения поверхности образца в процессе окисления. Изменение удельной поверхности образца от степени его окисления (отношения убыли массы к исходной массе) носит аналогичный характер. При этом на абсолютные максимальные значения достигаемой удельной поверхности влияют температура окисления, природа и расход активирующего агента (рис. 4, 5).

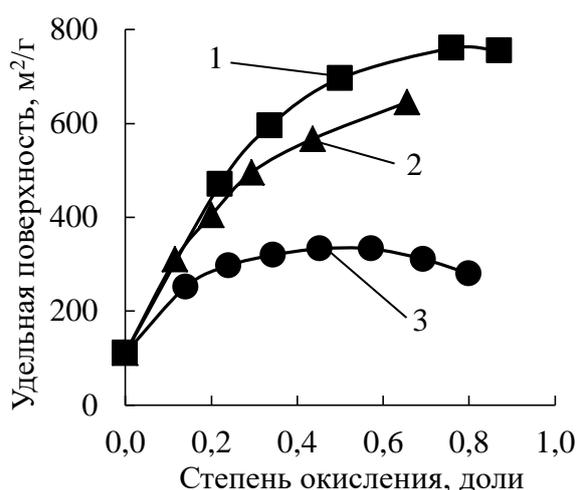


Рисунок 4. Влияние температуры и расхода воздуха на изменение поверхности N234 при активации. 1 – температура 550 °С, расход воздуха 5 мл/мин; 2 – температура 550 °С, расход 30 мл/мин; 3 – температура 700 °С, расход 30 мл/мин

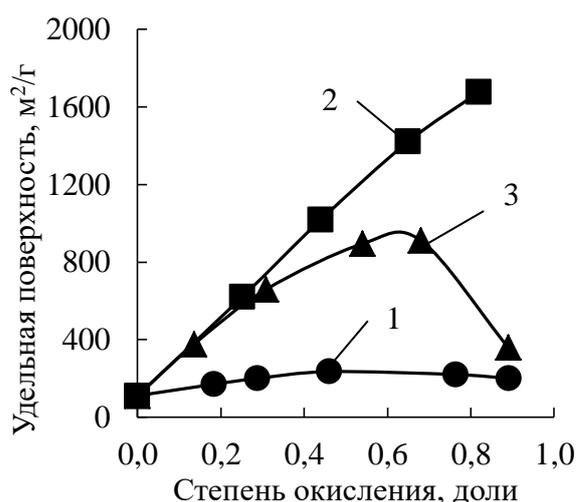


Рисунок 5. Влияние природы активирующего агента на изменение поверхности N234 при активации. Температура 900 °С, $\tau=0,3$ с. 1 – активирующий агент воздух; 2 – активирующий агент водяной пар; 3 – активирующий агент CO_2 .

Представленные результаты, показывают, что повышение температуры активации и увеличение расхода активирующего агента приводят к снижению удельной поверхности образца при сопоставимых степенях окисления.

Отмечено, что степень увеличения удельной поверхности зависит от исходного материала. При окислении графита она возрастает в 3÷4 раза, при окислении технического углерода – в 8÷11 раз, а при окислении антрацита – в 100 раз. При этом, чем менее графитизирован исходный материал, тем больше увеличивается его поверхность при активации.

Эти результаты позволяют предполагать, что в зависимости от температуры, природы и расхода активирующего агента и окисляемого материала, окисление может происходить с образованием пор (маршрут 1) или по поверхности – маршрут (2). Схематично это показано на рис. 6.

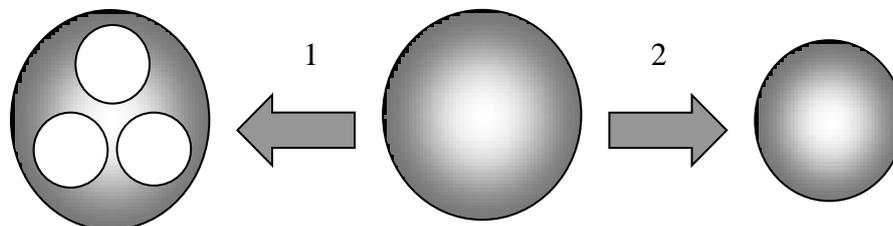


Рисунок 6. Эволюция частицы углеродного материала при окислении. 1 – процесс протекает с порообразованием (в теле частицы образуется N сферических пор); 2 – при окислении происходит уменьшение габаритных размеров частицы (форма частицы сохраняется).

В зависимости от характера окисления, изменения удельной поверхности образца и его кажущегося объёма будут описываться различными уравнениями. Были построены математические модели, предполагавшие, что исходный углеродный материал имеет форму шара, диаметром D_0 . При окислении по маршруту 1 (порообразование) предполагалось возникновение N пор, равным диаметром d_i , а при окислении по маршруту 2 (изменение внешних габаритных размеров) – уменьшение диаметра тела до D_i .

С учётом сделанных допущений, степень окисления (q), рассчитывается по следующим уравнениям:

$$q_1 = \frac{\pi D_0^3 \rho - (\pi D_0^3 - N \pi d_i^3) \rho}{\pi D_0^3 \rho} = \frac{N d_i^3}{D_0^3} \quad (1)$$

$$q_2 = \frac{\pi D_0^3 \rho - \pi D_i^3 \rho}{\pi D_0^3 \rho} = \frac{D_0^3 - D_i^3}{D_0^3} \quad (2)$$

Исходя из которых

$$d_i = D_0 \sqrt[3]{\frac{q_1}{N}} \quad (3)$$

$$D_i = D_0 \sqrt[3]{1 - q_2} \quad (4)$$

Одной из характеристик изменений, происходящих с дисперсными углеродными материалами при их окислении, является кажущийся объём (V_k) – величина обратная насыпной массе, определяемая делением объёма дисперсного материала на его массу. На основании уравнений (3) и (4) получены формулы, связывающие удельную поверхность материала

ла и его кажущийся объём со степенью окисления при различном характере процесса окисления (порообразование или уменьшение внешних габаритных размеров):

$$S_1 = \frac{6(\pi D_0^2 + N\pi d_i^2)}{(\pi D_0^3 - N\pi d_i^3)\rho} = \frac{6(D_0^2 + Nd_i^2)}{(D_0^3 - Nd_i^3)\rho} = \frac{6D_0^2(1 + N\sqrt[3]{\frac{q_1^2}{N^2}})}{D_0^3\rho(1 - q_1)} = \frac{6(1 + \sqrt[3]{Nq_1^2})}{D_0\rho(1 - q_1)} \quad (5)$$

$$S_2 = \frac{6\pi D_i^2}{\pi D_i^3\rho} = \frac{6}{D_i\rho} = \frac{6}{D_0\rho\sqrt[3]{1 - q_2}} \quad (6)$$

$$V_{k1} = \frac{\pi D_0^3}{\pi D_0^3\rho - N\pi d_i^3\rho} = \frac{D_0^3}{\rho(D_0^3 - Nd_i^3)} = \frac{D_0^3}{\rho D_0^3(1 - q_1)} = \frac{1}{\rho(1 - q_1)} \quad (7)$$

$$V_{k2} = \frac{\pi D_i^3}{\pi D_i^3\rho} = \frac{1}{\rho} \quad (8)$$

В связи с тем, что на полученные значения существенно влияют геометрические размеры тела и его плотность, изменения предложено рассматривать не в абсолютных, а в относительных единицах (отношение текущего значения к начальному). Формулы для их расчёта приведены ниже.

$$S_1^{\text{отн}} = \frac{6D_0\rho(1 + \sqrt[3]{Nq_1^2})}{6D_0\rho(1 - q_1)} = \frac{1 + \sqrt[3]{Nq_1^2}}{1 - q_1} \quad (9)$$

$$S_2^{\text{отн}} = \frac{6D_0\rho}{6D_0\rho\sqrt[3]{1 - q_2}} = \frac{1}{\sqrt[3]{1 - q_2}} \quad (10)$$

$$V_1^{\text{отн}} = \frac{\rho}{\rho(1 - q_1)} = \frac{1}{1 - q_1} \quad (11)$$

$$V_2^{\text{отн}} = \frac{\rho}{\rho} = 1, \quad (12)$$

На рис.7 приведены зависимости изменения удельной поверхности и кажущегося объёма, рассчитанные по моделям 1 и 2, и определённые экспериментально.

Экспериментальные результаты отличаются от моделей и существенно различаются для образцов. Связано это с тем, что в реальных условиях изменения удельной поверхности и кажущегося объёма определяются процессами порообразования и изменения внешних габаритных размеров тела, протекающих одновременно. При этом, для материалов с разными размерами кристаллитов (количеством активных центров адсорбции окислителя), разнится соотношение долей протекания этих процессов. Для оценки доли протекания процессов порообразования в работе предложен следующий подход.

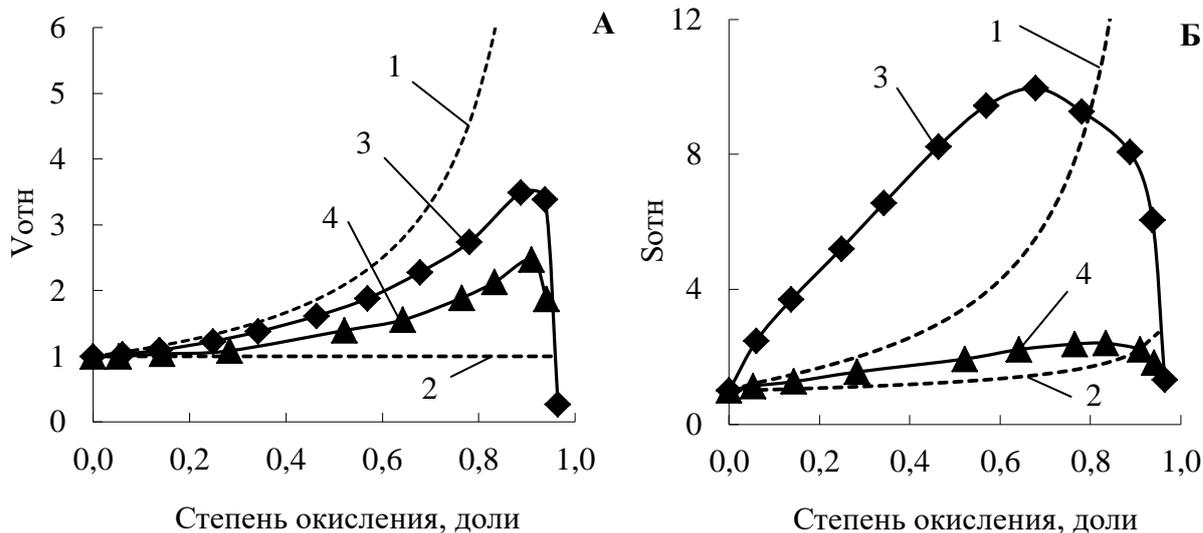


Рисунок 7. Изменение относительного кажущегося объёма (А) и относительной удельной поверхности (Б) в процессе окисления. 1, 2 – зависимости, рассчитанные по моделям 1 и 2, соответственно. 3 и 4 – полученные экспериментально при окислении образцов N234 и N234_{тр}, соответственно. Температура окисления 1000 °С, активирующий агент CO₂, τ=0,3 с.

Если долю убыли массы за счёт реакций порообразования обозначить через α, а за счёт изменения габаритных размеров - через β, можно записать

$$\alpha + \beta = 1 \quad (13)$$

В таком случае для экспериментальных (относительных) значений удельной поверхности и кажущегося объёма можно предложить следующие уравнения:

$$S^{\text{эксп}} = \alpha \frac{1 + \sqrt[3]{Nq^2}}{1 - q^2} + \beta \frac{1}{\sqrt[3]{1 - q}} \quad (14)$$

$$V^{\text{эксп}} = \alpha \frac{1}{1 - q} + \beta \quad (15)$$

Или, учитывая уравнение (13)

$$S^{\text{эксп}} = \alpha \frac{1 + \sqrt[3]{Nq^2}}{1 - q^2} + \frac{1 - \alpha}{\sqrt[3]{1 - q}} \quad (16)$$

$$V^{\text{эксп}} = \alpha \frac{1}{1 - q} + (1 - \alpha) \quad (17)$$

Совместное решение уравнений (16) и (17) позволяет по экспериментальным значениям удельной поверхности и кажущегося объёма образца оценить долю реакций порообразования и количество образующихся пор

$$\alpha = \frac{(1 - q)}{q} (V^{\text{эксп}} - 1) \quad (18)$$

$$N = \frac{[S^{\text{эксп}}(1-q) - (1-\alpha)^3 \sqrt{(1-q)^2 - \alpha}]^3}{\alpha^3 q^2} \quad (19)$$

На рис. 8-11 приведены результаты, иллюстрирующие влияние условий (температура активации, природа и расход окисляющего агента, природа углеродного материала) на долю реакций порообразования и количество образующихся пор.

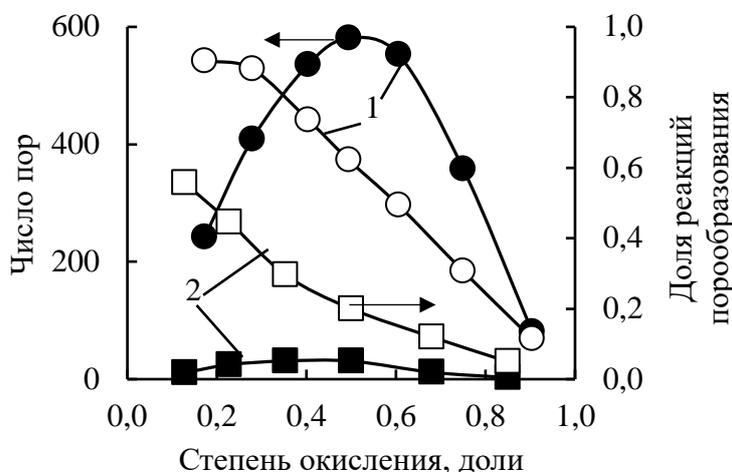


Рисунок 8. Изменение числа пор и доли порообразования при активации образцов N234 (1) и графита (2). Окисляющий агент CO_2 , $\tau = 0,6$ с, температура 1000 °С.



Рисунок 9. Влияние температуры на число образующихся пор и долю реакций порообразования при активации антрацита. Окисляющий агент CO_2 , $\tau = 1,44$ с. 1 – температура 850 °С; 2 – температура 1000 °С.



Рисунок 10. Влияние расхода CO_2 на число образующихся пор и долю реакций порообразования при активации N234. Температура 900 °С. 1 – расход газа 5 мл/мин, 2 – расход газа – 40 мл/мин.

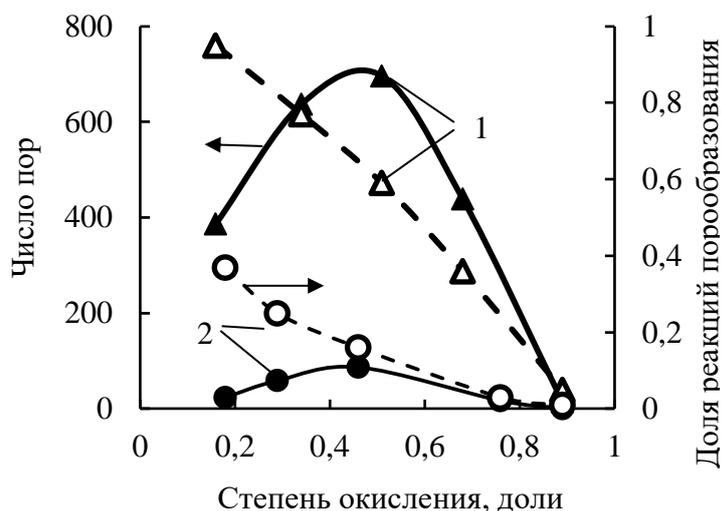


Рисунок 11. Влияние природы активирующего агента на число образующихся пор и долю реакций порообразования при окислении N234. Температура 900 °С, $\tau=0,3$ с. 1 – активирующий агент CO₂, 2 – активирующий агент воздух.

Видно, что количество образующихся пор не постоянно во времени. На первых этапах развития процесса оно возрастает, и достигает максимальных значений при степени окисления $0,4 \div 0,5$, после чего начинает снижаться. Это снижение связано, наиболее вероятно, со слиянием (объединением) соседних пор в результате увеличения их объёма.

Непостоянна во времени и доля реакций порообразования. На ранних стадиях, при степени окисления $q=0,05 \div 0,10$, на долю реакций порообразования приходится до $90 \div 95$ % вступившего в реакцию углеродного материала, то при $q \sim 0,8$ доля реакций порообразования снижается до $5 \div 15$ %.

Снижение доли реакций порообразования по мере развития процесса можно объяснить, если принять во внимание линейный характер изменения массы образца при активации. Ранее уже выдвигалось предположение, что такой характер изменения массы (постоянство скорости реакции) свидетельствует о том, что в реакции окисления участвует не вся поверхность материала, а только активные центры, на которых сорбируется активирующий агент. При этом активные центры локализуются на границах кристаллитов углерода подложки, сформированных более реакционноспособным аморфным углеродом. В результате взаимодействия окислителя с аморфным углеродом формируется пора, которая затем углубляется и, возможно, развивается в нескольких направлениях. Именно это может фиксироваться как образование новых пор.

Углубление и развитие пор приводит к появлению дополнительной стадии диффузии реагента вглубь поры, и диффузии продуктов реакции из поры. Как следствие, в реакцию начинают вступать «краевые» атомы базисных слоев кристаллитов углерода, в результате чего область протекания реакции перемещается в «поверхностный» слой углеродного материала.

Кроме того, в результате развития пор возможна деструкция исходного материала, что будет фиксироваться как уменьшение объёма, т.е. «окисление по поверхности».

Следует также отметить влияние температуры на долю реакций порообразования. С повышением температуры возрастает реакционная способность углеродного материала, это приводит к снижению доли реакций порообразования и уменьшению количества образующихся пор. Увеличение расхода окисляющего агента (снижение времени контакта) приводит к такому же эффекту.

Ещё одним фактором, влияющим на порообразование и количество образующихся пор, является размер кристаллитов углерода «подложки» и протяжённость границ контактов. Сопоставлять результаты окисления графита и технического углерода не вполне корректно, т.к. эти материалы существенно различаются по многим параметрам. Но можно сопоставить окисление графитированных и не графитированных образцов ТУ. У них одинаковая морфология, одинаковые дисперсность и структурированность, близкие значения адсорбционной поверхности. Установлено, что при окислении неграфитированных образцов (образцов с меньшими размерами кристаллитов и большей протяжённостью их границ), доля реакций порообразования значительно выше, а число образующихся пор больше (при сопоставимых степенях окисления). Это подтверждает справедливость предположения о локализации активных центров на границах контактов кристаллитов.

В табл.3 приведены условия активации образцов и характеристики их пористого пространства. Анализируя представленные материалы нужно отметить следующее.

Природа исходного материала существенно влияет на характеристики образцов. В пористом пространстве материалов, полученных активацией антрацита, преобладают микропоры. При окислении технического углерода формировались преимущественно мезопоры, а окисление графита происходило с изменением габаритных размеров тела (см. рис. 8).

Это подтверждает предположение о том, что реакции окисления углеродных материалов следует рассматривать как топохимические, при этом активные центры адсорбции активирующего агента локализуются на границах контактов кристаллитов. Кроме того, мезопоры, образовывавшиеся при активации N234, имели цилиндрическую форму. Это также подтверждает предположение о локализации реакций окисления по отдельным активным центрам.

На долю образующихся микропор влияет и окисляющий агент. При использовании воздуха доля микропор в общем объёме пористого пространства значительно ниже. Целесообразно попарно сопоставить образцы 3 и 10, и 12 и 13. При практически одинаковых степенях окисления (~0,64 и ~0,44) и долях реакций порообразования (~0,47 и ~0,55) образцы полученные при использовании CO₂ (10 и 13), имели больший суммарный объём пор и

большую долю микропор в пористом пространстве. Следует указать, что по мере увеличения степени окисления доля микропор в пористом пространстве образца снижается.

Таблица 3 - Влияние условий активации на пористое пространство образцов

| № | Исходный углеродный материал | Условия активации | | | | Характеристики сорбента | | | | |
|----|------------------------------|-------------------|-----------------|--------------------------|-------------------------|--|-----------------------------|-----------------------------------|---|------------------|
| | | Окисляющий агент | Температура, °С | Время контактирования, с | Степень окисления, доли | Адсорбционная поверхность, м ² /г | Доля реакций поробразования | Объём мезопор, см ³ /г | Суммарный объём пор, см ³ /г | Доля микропор, % |
| 1 | N234 | Исходный образец | | | - | 111 | - | 1,175 | 1,185 | 4,3 |
| 2 | N234 | Воздух | 450 | 0,3 | 0,44 | 752 | 0,64 | 1,522 | 1,969 | 22,7 |
| 3 | N234 | Воздух | 450 | 0,3 | 0,64 | 740 | 0,47 | 2,053 | 2,273 | 12,8 |
| 4 | N234 | Воздух | 550 | 0,3 | 0,44 | 567 | 0,51 | 1,553 | 1,698 | 14,9 |
| 5 | N234 | Воздух | 550 | 0,6 | 0,69 | 802 | 0,32 | 2,124 | 2,384 | 13,3 |
| 6 | N234 | Воздух | 900 | 0,3 | 0,49 | 235 | 0,15 | 1,163 | 1,164 | 3,8 |
| 7 | N234 | СО ₂ | 900 | 0,23 | 0,68 | 1248 | 0,34 | 2,278 | 2,745 | 19,0 |
| 8 | N234 | СО ₂ | 900 | 0,3 | 0,47 | 950 | 0,59 | 1,860 | 2,105 | 18,5 |
| 9 | N234 | СО ₂ | 1000 | 0,3 | 0,43 | 952 | 0,71 | 1,672 | 2,140 | 21,9 |
| 10 | N234 | СО ₂ | 1000 | 1,8 | 0,64 | 1457 | 0,48 | 2,772 | 3,331 | 16,8 |
| 11 | N234 | Водяной пар | 800 | 0,3 | 0,44 | 2012 | 0,74 | 3,665 | 4,357 | 15,9 |
| 12 | Антрацит | Воздух | 450 | 2,88 | 0,43 | 215 | 0,54 | 0,013 | 0,106 | 81,1 |
| 13 | Антрацит | СО ₂ | 900 | 2,88 | 0,45 | 266 | 0,56 | 0,011 | 0,131 | 79,4 |
| 14 | Антрацит | СО ₂ | 900 | 1,44 | 0,46 | 163 | 0,53 | 0,025 | 0,103 | 75,7 |
| 15 | Антрацит | СО ₂ | 900 | 0,18 | 0,49 | 122 | 0,41 | 0,030 | 0,088 | 65,9 |
| 16 | Антрацит | СО ₂ | 1000 | 2,88 | 0,49 | 102 | 0,45 | 0,027 | 0,078 | 65,4 |
| 17 | Антрацит | Водяной пар | 850 | 2,88 | 0,49 | 720 | 0,79 | 0,102 | 0,440 | 76,8 |
| 18 | Антрацит | Водяной пар | 900 | 2,88 | 0,42 | 493 | 0,78 | 0,087 | 0,313 | 72,2 |

Влияние температуры и расхода активирующего агента на характер изменения суммарного объёма пор и объёма мезопор аналогичен их влиянию на изменение адсорбционной поверхности. При равных степенях окисления, повышение температуры активации и расхода окисляющего агента сопровождается уменьшением объёма образующегося пористого пространства.

Следует также отметить, что наибольший объём пористого пространства фиксировался в тех случаях, когда в качестве активирующего агента использовался водяной пар.

Обобщение представленных результатов свидетельствует, что при использовании в качестве активирующего агента воздуха, процесс окисления в большей степени проходил не с образованием пор, а на поверхности, что должно сопровождаться образованием дополнительных активных центров. В таком случае, если исходный образец подвергнуть частичному, предварительному окислению на воздухе, и только затем проводить основную активацию, можно получить сорбент с более развитой поверхностью.

Предварительную активацию проводили при температуре 450 °С и расходе воздуха 5 мл/мин (время контактирования 2,88 с). Продолжительность её составляла 1, 2 и 3 часа (при этом достигалась степень активации 0.03, 0.08 и 0.16 соответственно). Последующую активацию проводили диоксидом углерода, расход которого составлял 5 мл/мин, при 900 °С.

На рис. 12 показано влияние степени предварительной активации на скорость реакции окисления.

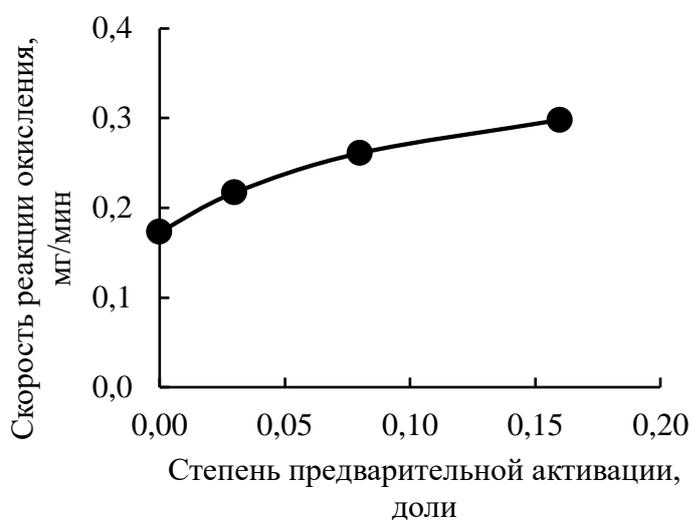


Рисунок 12. Влияние предварительной активации воздухом на скорость реакции окисления антрацита диоксидом углерода

Видно, что в результате предварительной активации скорость реакции окисления антрацита диоксидом углерода увеличивалась, при этом, чем больше была степень предварительного окисления, тем больших значений достигала скорость реакции.

В результате предварительной активации антрацита воздухом увеличивалась не только скорость реакций его последующего окисления диоксидом углерода, но и адсорбционная поверхность образующегося материала и число формирующихся пор (рис. 13, 14). Влияния предварительной активации на долю реакций порообразования не установлено.

Представленные результаты служат косвенным подтверждением тому, что окисление углеродных материалов проходит через стадию адсорбции окисляющего агента на активные центры поверхности, которыми могут являться и функциональные группы.

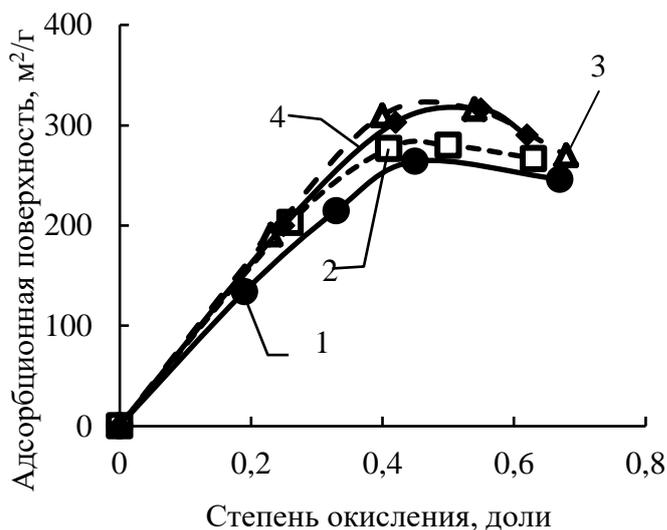


Рисунок 13. Изменение адсорбционной поверхности антрацита в процессе окисления диоксидом углерода. 1 – исходный образец; 2 – образец, предварительно окисленный воздухом до $q=0,03$; 3 – образец, предварительно окисленный воздухом до $q=0,08$; 4 – образец, предварительно окисленный воздухом до $q=0,16$.

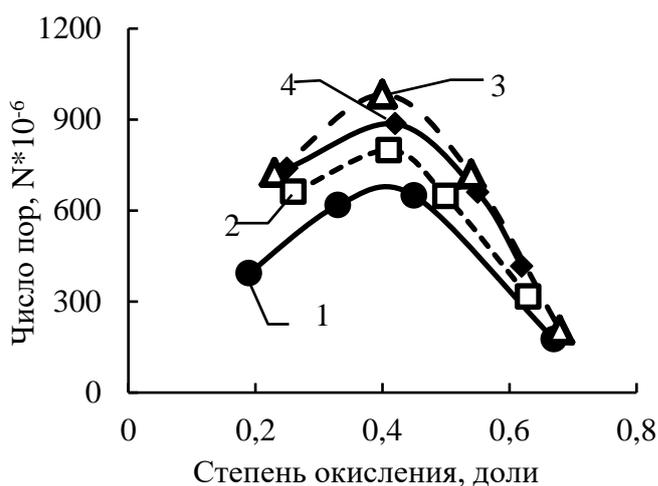


Рисунок 14. Изменение числа образующихся пор при окислении антрацита диоксидом углерода. 1 – исходный образец; 2 – образец, предварительно окисленный воздухом до $q=0,03$; 3 – образец, предварительно окисленный воздухом до $q=0,08$; 4 – образец, предварительно окисленный воздухом до $q=0,16$.

Одной из характеристик сорбентов является их способность адсорбировать метиловый оранжевый или метиленовый голубой из водных растворов. В табл. 4 приведены сорбционные характеристики некоторых образцов, полученных активацией антрацита.

Наименьшую сорбирующую способность проявили образцы, полученные при использовании в качестве активированного агента воздуха, а наибольшую – водяного пара.

При увеличении степени активации сорбционная ёмкость материалов возрастает. Это фиксируется даже в тех случаях, когда адсорбционная поверхность материала начинает снижаться. Наиболее вероятно это связано с тем, что в результате окисления происходит слияние микропор с образованием мезопор, более доступных метиленовому оранжевому.

Ранее было показано, что увеличение времени контактирования приводит к возрастанию доли реакций порообразования и получению материалов с большей адсорбционной поверхностью. При этом также увеличивается и адсорбционная способность образцов.

Влияние температуры активации на способность образцов адсорбировать метиловый оранжевый аналогична её влиянию на их адсорбционную поверхность и долю реакций по-

рообразования. При повышении температуры доля реакций порообразования снижается, уменьшается адсорбционная поверхность образцов и их сорбционная емкость.

Таблица 4 - Сорбционные характеристики образцов, полученных активацией антрацита

| Условия активации | | | Характеристики образца | | |
|--------------------|-----------------|--------------------------|-------------------------|--|--|
| Активирующий агент | Температура, °С | Время контактирования, с | Степень окисления, доли | Адсорбционная поверхность, м ² /г | Сорбционная ёмкость по метиловому оранжевому, мг/г |
| Воздух | 450 | 2,88 | 0,10 | 92 | 23 |
| | | | 0,23 | 145 | 36 |
| | | | 0,73 | 198 | 93 |
| | | 14,4 | 0,11 | 97 | 25 |
| | | | 0,32 | 152 | 33 |
| | | | 0,56 | 215 | 51 |
| Диоксид углерода | 900 | 2,88 | 0,19 | 134 | 35 |
| | | | 0,33 | 215 | 49 |
| | | | 0,67 | 246 | 91 |
| | | 14,4 | 0,20 | 192 | 39 |
| | | | 0,31 | 262 | 47 |
| | | | 0,44 | 319 | 61 |
| | | | 0,70 | 319 | 109 |
| Водяной пар | 850 | 2,88 | 0,15 | 197 | 35 |
| | | | 0,29 | 385 | 45 |
| | | | 0,36 | 478 | 49 |
| | | | 0,49 | 720 | 125 |
| | | | 0,70 | 903 | 107 |
| | | | 0,92 | 819 | 416 |
| | 900 | 2,88 | 0,17 | 199 | 35 |
| | | | 0,27 | 315 | 37 |
| | | | 0,50 | 580 | 84 |
| | | | 0,79 | 811 | 156 |
| | | | 0,90 | 699 | 323 |

Комбинирование предварительного окисления воздухом с последующим окислением диоксидом углерода позволило увеличить сорбционную емкость. Сорбционная ёмкость

образца, активированного только диоксидом углерода при 900 °С (время контактирования 2,88 с, степень активации 0,45) составила 74 мг/г. Если же образец предварительно подвергался окислению воздухом (450 °С, время контактирования 2,88 с, степень предварительной активации 0,08) и только потом диоксидом углерода (900 °С, время контактирования 2,88 с, суммарная степень активации 0,40), сорбционная ёмкость возросла до 95 мг/г.

Сорбционная ёмкость материалов, полученных на основе технического углерода, значительно превосходила сорбционную ёмкость материалов на основе антрацита и достигала 200÷300 мг/г (степень активации ~0,5). Связано это с природой исходного материала.

Технический углерод, по степени графитизации, относится к турбостратному углероду, характеризующимся наличием областей порядка, сформированных «пачками» графеновых слоев, и аморфным углеродом, «соединяющим» эти области. Как предположено и показано выше, именно в «прослойках» аморфного углерода локализуются активные центры, на которых адсорбируется активирующий агент и начинается реакция окисления. При этом в результате окисления формируются мезопоры (табл. 3).

Говорить об антраците как о кристаллической, или приближающейся к кристаллической форме углерода материала не правомочно. При этом на его поверхности значительно больше активных центров для адсорбции окислителя. При сравнении данных о числе пор, образующихся при окислении графита, технического углерода и антрацита (рис. 8 и 9) видно, что при активации антрацита пор образуется на 5÷7 порядков больше. Однако поры, образующиеся при активации антрацита, представлены, преимущественно, микропорами (табл. 3).

Нужно указать, что сорбционная способность углеродных сорбентов, полученных активацией антрацита не уступает, а в ряде случаев и превосходит сорбционную способность известных углеродных сорбентов, таких как активный уголь БАУ и углерод-углеродный материал сибунит, характеристики которых приведены в табл. 5.

Таблица 5 – Сорбционные характеристики традиционных углеродных адсорбентов

| Образец | Удельная поверхность $S_{уд}$, м ² /г | Сорбционная ёмкость по метилоранжу, мг/г |
|----------------------|--|--|
| Активный уголь БАУ-А | 700-800 | 60 |
| Сибунит | 350 | 100 |

ВЫВОДЫ

1. Окислительной активацией антрацита получены углеродные сорбенты, которые по сорбционной емкости не уступают адсорбентам типа уголь БАУ и сибунит и могут быть использованы в процессах нефтехимического и органического синтеза;
2. Предложено реакцию окисления углеродных материалов рассматривать как топохимическую, включающую стадии адсорбции (хемосорбции) активирующего агента на поверхности активируемого углеродного материала и последующего взаимодействия с ним, приводящего к образованию пор. Показано, что адсорбция активирующего окисляющего агента происходит по активным центрам, которыми являются ненасыщенные углерод-углеродные связи и функциональные группы, локализованные в аморфном углероде, формирующем границы кристаллитов исходного материала;
3. Показано, что концентрация активных центров на поверхности исходного углеродного материала (размер кристаллитов углерода исходного материала) существенно влияет на скорость реакции окисления и характеристики формирующегося пористого пространства. При высокой концентрации активных центров (аморфный углеродный материал) формируются (преимущественно) микропоры. Скорость окисления углерода турбостратной структуры (характеризуется наличием кристаллической решётки и меньшим содержанием активных центров) ниже скорости окисления аморфного углерода, и при этом формируются мезопоры. Графитация материала приводит к уменьшению концентрации активных центров и снижению скорости реакции окисления. При окислении такого материала преобладают процессы его обгара, а не порообразования;
4. Положение об окислении углеродных материалов, как топохимической реакции, объясняет эмпирические данные о влиянии температуры, природы и расхода окисляющего агента на эволюцию материала в процессе окисления;
5. Предложена математическая модель, позволяющая по изменению адсорбционной поверхности насыпной массы образца в процессе активации, определить долю реакций окисления, приводящих к образованию пор, оценить количество пор;
6. Показано, что предварительное окисление исходного материала в «жестких» условиях позволяет получить сорбенты с большей адсорбционной поверхностью и сорбирующей способностью.

Список работ, опубликованных по теме диссертации

Статьи, опубликованные в журналах, рекомендованных ВАК

1. Пешнев Б.В. Получение углеродных материалов с заданной пористостью / Б.В. Пешнев, А.С. Филимонов, Н.Н. Гаврилова, А.И. Николаев, **В.Х. Нгуен** // Химия твёрдого топлива. – 2018- №3. - С. 35-40.
2. **Нгуен, В.Х.** Окисление дисперсных углеродных материалов / **В.Х. Нгуен**, А.С. Филимонов, Б.В. Пешнев, А.И. Николаев // Тонкие химические технологии. – 2018. – Т.13. - №3. - С. 57-63.

Тезисы международных и российских научных конференций

1. **Нгуен, В.Х.** Получение высокопористых сорбентов окислительной активацией углеродных материалов / **В.Х. Нгуен**, А.С. Филимонов, Е.С. Лисман, Я.Ю. Марченкова, Б.В. Пешнев // III Всероссийская молодежная научная конференция «Экологобезопасные и ресурсосберегающие технологии и материалы» с молодежным участием. - 2017. - С.222-223.
2. **Нгуен, В.Х.** Окислительная активация дисперсных углеродных материалов/ **В.Х. Нгуен**, А.С. Филимонов, Б.В. Пешнев // XI Международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология». – 2018 - С. 331-332.
3. **Нгуен, В.Х.** Формирование пористого пространства при окислительной активации углеродных материалов / **В.Х. Нгуен**, А.С. Филимонов, Б.В. Пешнев, А.И. Николаев // III Всероссийская научная конференция (с международным участием) “Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов». – 2018 – С. 158-159.
4. **Нгуен, В.Х.** Получение сорбентов окислительной активацией дисперсных углеродных материалов / **В.Х. Нгуен**, А.С. Филимонов, Б.В. Пешнев // XII Международная конференция молодых учёных по нефтехимии. – 2018. – С. 424-428.
5. **Нгуен, В.Х.** Влияние предварительной обработки на порообразование при окислительной активации углеродного материала / **В.Х. Нгуен**, Б.В. Пешнев // Международная научная конференция «Полифункциональные химические материалы и технологии». – 2019. – С. 117-119.
6. **Нгуен, В.Х.** Формирование пористости углеродных материалов варьируя условия их активации / **В.Х. Нгуен**, А.С. Филимонов, Б.В. Пешнев // II Международная конференция молодых ученых, работающих в области углеродных материалов. – 2019. – С. 203-205.
7. Пешнев, Б.В. Границы кристаллитов, как активные центры топохимических реакций / Б.В. Пешнев, А.С. Филимонов, **В.Х. Нгуен** // XXI Менделеевский съезд по общей и

прикладной химии. Тез. докл. в 6 т. Т. 2а. Химия и технология материалов. – Санкт-Петербург, 2019.– С. 98.

Другие публикации

1. Филимонов, А.С. Определение характеристик дисперсных углеродных материалов: методические указания по выполнению лабораторных работ / А.С. Филимонов, **В.Х. Нгуен**, Б.В. Пешнев – М.: ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет», 2019 № гос. регистрации 0321901718 от 19.06.2019, 1,2 мб.

Нгуен Ван Хуи

**РАЗРАБОТКА НАУЧНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ОСНОВ СИНТЕЗА УГЛЕРОДНЫХ
СОРБЕНТОВ С РЕГУЛИРУЕМОЙ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРОЙ**

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Формат 60×90/16. Объем 1,5 п.л. Тираж 100 экз.
Подписано в печать 22.01.2020 Заказ № _____
Типография ООО «Генезис» 8(495)434-8355
119571, г. Москва, пр-т Вернадского, 86