



УДК 541.183

Эволюция пористой структуры карбонизата кокосового ореха при активации

Со Вин Мьинт¹, Си Тху Аунг¹, Клушин В.Н.¹, Нистратов А.В.¹,
Киреев С.Г.², Мухин В.М.²

¹РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва

²ОАО ЭНПО «Неорганика», Электросталь МО

Поступила в редакцию 26.02.2016 г.

Методом низкотемпературной адсорбции азота исследованы пористая структура активного угля, полученного из карбонизата скорлупы кокосового ореха республики Союз Мьянма и исходного карбонизата. Установлено, что при парогазовой активации первичная пористость, представленная, в основном, микропорами с максимумами распределения ~0.95 и ~1.30 нм, развивается как в сторону уменьшения размеров микропор со сдвигом максимумов до 0.80 и 1.20 нм, соответственно, так и с образованием мезопор с объемом, составляющим ~1/4 первичной пористости.

Ключевые слова: карбонизат, кокосовый орех, активный уголь, изотерма, адсорбция, десорбция, гистерезис, микропоры, объем сорбционного пространства.

Evolution of porous structure of coconut coke at activation

Saw Win Myint¹, Si Thu Aung¹, Klushin V.N.¹, Nistratov A.V.¹,
Kireev S.G.², Mukhin V.M.²

¹MUCTR, Moscow

²JSC «ENPO «Neorganika», Elektrostal

Porous structure of active carbon, derived from coke of coconut, and of source coke is investigated by low-temperature nitrogen adsorption. It is established, that at gas-vapour activation primary porosity, represented mainly by micropores with maxima of distribution ~ 0.95 and ~ 1.30 nm, develops both to reducing size of micropores with a shift of the maxima to 0.80 and 1.20 nm, respectively, and to formation of mesopores with a volume about 1/4 of the primary porosity

Keywords: coke, coconut, active carbon, isotherm, adsorption, desorption, hysteresis, micropores volume of sorption space.

Введение

Важнейшими показателями при исследовании физико-химических свойств и оценке эксплуатационных характеристик активных углей являются параметры их пористой структуры: объем и размеры пор, а также распределение пор по размерам [1, 2]. Одним из основных источников получения такой информации являются результаты адсорбционных измерений, например, низкотемпературной адсорбции азота, используемой уже почти столетие без принципиальных изменений сущности методики. Развитие этого метода шло, в основном, по пути совершенствования аппара-

турного оформления и в настоящее время типичными стали автоматические адсорбционные установки – прецизионный инструмент адсорбционных измерений. Цель работы – исследование изменения пористой структуры при получении активного угля из кокосового ореха на основании экспериментальных данных, полученных при низкотемпературной адсорбции азота.

Эксперимент

В качестве объектов исследования в настоящей работе использованы карбонизат из фрагментов скорлупы кокосового ореха (ККО) с размером частиц от 3 до 7 мм, а также полученный из него методом парогазовой активации активный уголь (АУ). Активацию проводили в лабораторной ретортной печи при температуре 850°C в течение 60 минут в атмосфере водяного пара, подаваемого с удельным расходом 3 кг на 1 кг получаемого продукта.

Адсорбционные измерения были выполнены при температуре 77 К на автоматической адсорбционной установке ASAP-2020 фирмы Micromeritics с предварительной термовакuumной тренировкой образцов при температуре 300°C в течение 6 часов при давлении менее 1 Па.

Для характеристики пористой структуры сорбентов использовали общепринятые в научной практике модели Дубинина-Радушкевича (ДР) и Дубинина-Астахова (ДА), позволяющие рассчитать параметры пористой структуры сорбентов: объем микропор ($V_{ми}$), объем мезопор ($V_{ме}$), объем сорбционного пространства ($V_{ми+ме}$), энергию адсорбции (E_a); а также теорию функционала плотности (DFT), расчетный аппарат которой дает возможность оценить распределение пор по размерам [3]. Объем сорбционного пространства по бензолу (W_S) определяли эксикаторным методом [4].

Обсуждение результатов

Адсорбционные свойства активного угля, судя по представленным на рис. 1 изотермам адсорбции, заметно выше, чем адсорбционные свойства карбонизата, что является ожидаемым результатом. Изотерма адсорбции для исходного карбонизата по внешнему виду может быть отнесена согласно классификации БДТТ к первому структурному типу [5], характеризующему преимущественно микропористые твердые тела.

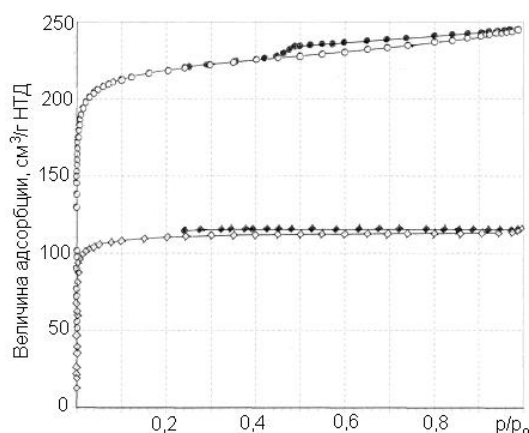


Рис. 1. Адсорбция азота при 77 К: (◇) – ККО адсорбция, (◆) – ККО десорбция; (○) – АУ адсорбция, (●) – АУ десорбция.

Эта изотерма имеет резкий подъем в области малых заполнений с переходом к практически параллельному оси абсцисс прямолинейному участку в области средних и высоких заполнений. Капиллярного гистерезиса не наблюдается, причем отклонение десорбционной ветви от адсорбционной в точке завершения гистерезиса (при $p/p_0=0.24$) составляет 3.6 %.

Для образца активного угля характерна иная картина. При резком подъеме в области малых заполнений вид изотермы в области средних и высоких заполнений заметно отличается от таковой для карбонизата.

1) Наиболее характерным отличием является явно выраженный капиллярно-конденсационный гистерезис с совпадением десорбционной и адсорбционной ветвей в точке завершения гистерезиса при $p/p_0 \sim 0.4$.

Согласно общепринятым представлениям, в условиях адсорбционного опыта, принятых в настоящей работе, происходит, как правило, физическая адсорбция, при которой адсорбат адсорбируется на всех участках поверхности адсорбента вне зависимости от их химической природы [6]. Исключением является случай наличия кислотных центров, способных к взаимодействию с молекулой азота, обладающего квадрупольным моментом [3]. Учитывая тот факт, что время установления адсорбционного равновесия на ККО значительно превышало таковое для АУ, можно предположить наличие не только сорбционного, но и хемосорбционного канала, обусловленного присутствием на поверхности карбонизата именно таких центров, которые были причиной необратимого в условиях опыта связывания части адсорбата, но не проявились в случае АУ.

2) Прямолинейный участок изотермы характеризует явно выраженное возрастание величины адсорбции при увеличении равновесного давления адсорбата.

3) Переход к прямолинейному участку изотермы менее резок.

Эти факты указывают на изменение характера сорбционного процесса, прежде всего, на полимолекулярную адсорбцию в области средних заполнений, которая может проходить только при наличии мезопор в адсорбенте.

Действительно, приведенные на рис. 2 кривые распределения пор по размерам, характеризующие состояние первичной и вторичной супрамолекулярной структуры объектов, наглядно подтверждают изменения пористой структуры карбонизата, представленной микропорами с максимумами при ~ 0.95 и ~ 1.30 нм, в процессе его активации.

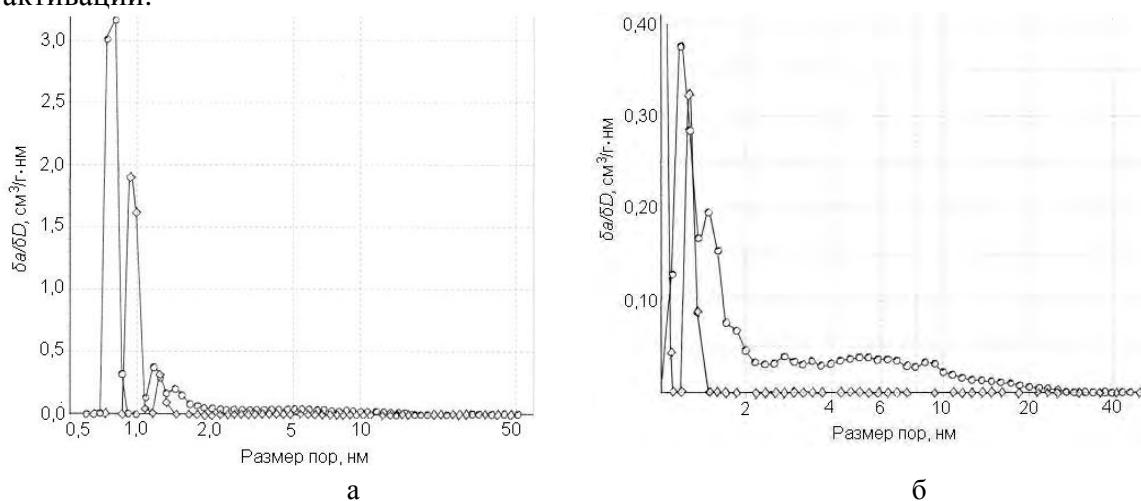


Рис. 2. Распределение пор по размерам. Обозначения как на рис. 1

При переходе от ККО к АУ величина максимума первого пика возрастает почти в два раза. Кроме того, оба максимума несколько смещаются в сторону мень-

ших размеров: с 0.95 до 0.80 и с 1.30 до 1.20 нм, что может быть интерпретировано как возникновение и развитие новых пор в массе карбонизованного материала в процессе его активации.

С другой стороны, величина максимума второго пика АУ практически такая же, как и у ККО, но при этом, как следует из представленных на рис. 2б данных, при отсутствии в карбонизате мезопор, таковые есть в активном угле. Вероятно, при активации имело место также выгорание микропор в радиальном направлении до размеров мезопор. Разумеется, приведенные на рис. 2а и рис. 2б результаты носят только оценочный характер, но для характеристики тенденции могут считаться пригодными.

На рис. 3 представлены экспериментальные изотермы в координатах уравнения Д/Р. В таких координатах изотерма для ККО имеет явно выраженный нелинейный характер. При этом первая производная функциональной зависимости величины адсорбции от давления адсорбата систематически уменьшается с ростом p/p_0 и только на завершающем участке расчетного интервала модели Д/Р (0.0001-0.05 p/p_0), становится постоянной. Очевидно, что использование модели Д/Р не будет корректным для сопоставления параметров пористой структуры характеризующихся в настоящей работе объектов исследования.

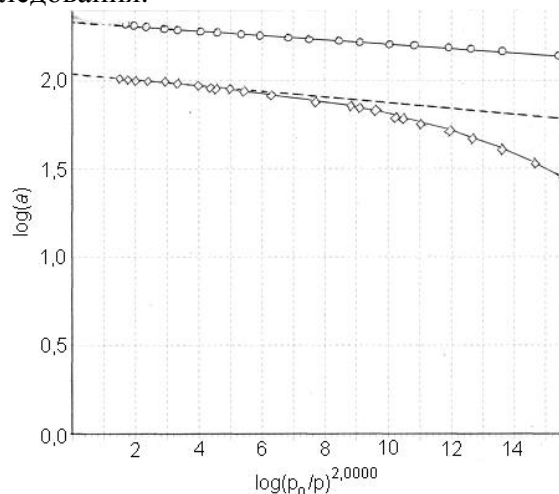


Рис. 3. Экспериментальные изотермы в координатах уравнения Д/Р. Обозначения как на рис. 1

С другой стороны, изотермы, как для ККО, так и для АУ, линеаризуются в координатах уравнения Д/А: показатель степени для ККО равен 4.6055, для АУ – 1.6920, то есть экспериментальные данные удовлетворительно описываются в рамках этой модели. Результаты расчетов представлены в табл. 1. Следует отметить, что для АУ параметры пористой структуры, рассчитанные по моделям Д/Р и Д/А, достаточно близки. Величина объема микропор отличается всего на 3.0%, а величина энергии адсорбции – на 4.5 %.

Таблица 1. Характеристика пористой структуры ККО и АУ

Образец (расчетная модель)	Объем пор, см ³ /г			E _a , кДж/моль	W _s , см ³ /г (по C ₆ H ₆)
	V _{ми+ме}	V _{ми}	V _{ме}		
АУ (Д/Р)	0.380	0.332	0.048	26.5	0.304
АУ (Д/А)		0.342	0.038	27.7	
Карбонизат (Д/Р)	0.183	–	–	–	0.157
Карбонизат (Д/А)		0.158	0.025	17.4	

Поскольку изотерма адсорбции на ККО не описывается в рамках модели Д/Р, то характеристика эволюции пористой структуры при активации может быть проведена в рамках модели Д/А. При практически пропорциональном росте сорбционного объема и объема микропор энергия адсорбции на ККО в 1.6 раза ниже, чем на АУ. Это может быть обусловлено меньшим адсорбционным потенциалом более крупных по размерам микропор карбонизата [7].

Что касается инструментально зафиксированного превышения величин сорбционного объема по азоту по сравнению с таковым по бензолу, то этот факт можно объяснить гораздо меньшим размером молекулы азота и обусловленной этим фактом возможностью заполнения пор субмолекулярных размеров, недоступных для молекулы более крупного по размерам адсорбата – бензола. Конечно, это качественная оценка, поскольку значительные различия в энергетике объектов (энергии адсорбции), а также неоднозначность ориентации (плоская или реберная) молекулы бензола на поверхности мезопор могут сделать недостаточно корректными выводы, основанные на результатах только одного метода.

Заключение

Показано, что при парогазовой активации карбонизата кокосового ореха первичная пористость, представленная микропорами, эволюционирует как в сторону двукратного роста объема микропор со сдвигом максимумов распределения в сторону уменьшения размеров, так и с образованием мезопор с объемом, составляющим $\sim 1/4$ первичной пористости.

Установлено, что результаты измерения низкотемпературной адсорбции азота на карбонизате кокосового ореха удовлетворительно описываются в рамках модели Дубинина-Астахова, на активном угле – моделей Дубинина-Астахова и Дубинина-Радушкевича, причем параметры пористой структуры активного угля, рассчитанные с применением этих моделей, имеют близкие величины. Парогазовая активация карбонизата кокосового ореха приводит к росту энергии адсорбции азота при 77 К с 17.4 до 27.7 кДж/моль.

Сделано предположение о наличии в карбонизате кислотных центров, которые в процессе активации экранируются продуктами термодеструкции угольной основы.

Список литературы

1. Мухин В.М., Клушин В.Н., Тарасов А.В. Активные угли России. М.: Металлургия. 2000. 352 с.
2. Мухин В.М., Клушин В.Н. Производство и применение углеродных адсорбентов: учеб. пособие. М.: Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева. 2012. 308 с.
3. Фенелонов В.Б. Пармон В.Н. // В сб.: Промышленный катализ в лекциях. Под ред. проф. А.С. Носкова. М. Калвис. 2006. С.77-119.
4. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. 2-е изд. перераб. и доп. М. Химия. 1984. 592 с.
5. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М. Мир. 1984. 306 с.
6. Брукхофф Й.К.П., Линсен Б.Г. // В кн.: Строение и свойства адсорбентов и катализаторов. М. Мир. 1973. С. 23-81.
7. Кинле Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение. Л. Химия. 1984. 215 с.

References

1. Mukhin V.M., Klushin V.N., Tarasov A.V., Aktivnye ugli Rossii. M.: Metallurgija, 2000, 352 p.
2. Mukhin V.M., Klushin V.N. Proizvodstvo i primeneniye uglerodnih adsorbentov: ucheb. posobie. M.: Rossijskij himiko-tehnologicheskij universitet im. D.I. Mendeleeva, 2012, 308 p.
3. Fenelonov V.B. Parmon V.N., V sb.: Promyshlennyj kataliz v lekcijah. Pod red. prof. A.S. Noskova, M. Kalvis, 2006, pp.77-119.
4. Kel'cev N.V. Osnovy adsorbcionnoj tehniki. 2-e izd. pererab. i dop. M. Himija. 1984. 592 s.
5. Greg S., Sing K. Adsorbciya, udel'naja poverhnost', poristost'. M. Mir. 1984. 306 p.
6. Brukhoff J.K.P., Linsen B.G., V kn.: Stroenie i svoystva adsorbentov i katalizatorov, M., Mir, 1973, pp. 23-81.
7. Kinle H., Bader Je. Aktivnye ugli i ih promyshlennoe primeneniye, L., Himija, 1984, 215 p.

Со Вин Мьинт – аспирант кафедры промышленной экологии РХТУ им. Д.И. Менделеева

Си Тху Аунг - аспирант кафедры промышленной экологии РХТУ им. Д.И. Менделеева

Клушин Виталий Николаевич – д.т.н., профессор, профессор кафедры промышленной экологии РХТУ им. Д.И. Менделеева

Нистратов Алексей Викторович – к.т.н., доцент кафедры промышленной экологии РХТУ им. Д.И. Менделеева

Киреев Сергей Георгиевич – к.х.н., ведущий научный сотрудник, ОАО ЭНПО «Неорганика», г. Электросталь

Мухин Виктор Михайлович – д.т.н., профессор, начальник лаборатории в ОАО ЭНПО «Неорганика», г. Электросталь

Saw Win Myint – post-graduate student of Department of industrial ecology, MUCTR

Si Thu Aung – post-graduate student of Department of industrial ecology, MUCTR

Klushin Vitaly Nickolaevich – Doctor of Technical Science, professor, professor of Department of industrial ecology, MUCTR

Nistratov A.V. - candidate of technical sciences, associate professor of Department of industrial ecology, MUCTR

Kireev Sergey Georgievich – candidate of chemical science, leading researcher, Open Joint-Stock Company NPO “Neorganika”, Elektrostal

Mukhin Victor Mikhailovich – Doctor of Technical Science, professor, head of the laboratory, Open Joint-Stock Company NPO “Neorganika”, Elektrostal