

УДК 544.723; 661.669

**ИЗУЧЕНИЕ ТЕКСТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА
МАРКИ "ТЕХНОСОРБ" В ПРОЦЕССЕ ОКИСЛЕНИЯ**

© 2010 Л.М. Левченко*, В.С. Головизин

*Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
Новосибирск**Статья поступила 5 ноября 2009 г.**С доработки — 3 марта 2010 г.*

Проведено изучение текстурных характеристик окисленных углеродных материалов марки "Техносорб". Характеристики (удельная поверхность по БЭТ, удельная поверхность мезопор, распределение объема мезопор по диаметрам, суммарный объем пор) определяли на адсорбционной установке ASAP 2400 и приборе Сорбтометр-М. Прослежены изменения текстурных характеристик в процессе окисления.

Ключевые слова: текстурные характеристики, окисленные углеродные материалы.

Широкое применение активированных углей в химической промышленности, в частности при очистке промышленных выбросов и сточных вод, в производстве катализаторов [1—5] привело к интенсивному изучению их физико-химических свойств. В настоящее время процессы окисления, химического модифицирования и сорбционной иммобилизации углеродной поверхности используют для направленного изменения ее свойств и при этом целенаправленно получают новые сорбенты и катализаторы с высокой адсорбционной способностью, селективностью по заданному компоненту и каталитической активностью [1, 2, 6, 7].

Для разработки технологических способов получения сорбентов, селективных по заданным компонентам (например, по ртути [1], щелочным, щелочно-земельным металлам [2]) в качестве матрицы нами был выбран углеродный материал марки "Техносорб", выпускаемый Омским ИППУ. Углеродный материал (УМ) получают при температуре 900 °С нанесением пироуглерода из газовой фазы на гранулированную сажу с последующей термоокислительной активацией [3]. Известно, что текстура пористого композиционного УМ определяется размером частиц исходной сажи, количеством нанесенного пироуглерода и степенью активации. При небольшой степени активации, как правило, получают УМ преимущественно с мезопористой структурой, большей удельной поверхностью, высокой механической прочностью и чистотой материала [3—6]. При этом текстурные особенности УМ, образующихся в процессе окисления, не были изучены. Хотя это является очень важным аспектом, поскольку повышение сорбционной способности УМ связано с процессами окисления углеродной поверхности. Кроме того, величина сорбционной емкости УМ зависит от состава его поверхности и структуры пор [3, 8, 9].

Целью настоящей работы было изучение изменения текстурных характеристик УМ марки "Техносорб" от температуры окисления.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Процесс окисления УМ проводили в потоке воздуха со скоростью 5 л/мин при температуре от 250 до 550 °С. Время окисления 1 ч. Пикнометрическую плотность определяли по толуолу

* E-mail: luda@niic.nsc.ru

[10]. Количество поверхностных функциональных групп определяли титрованием 0,1 N раствора NaHCO_3 (для определения карбоксильных групп) либо 0,1 N NaOH (для определения гидроксильных кислородсодержащих групп) [11, 12]. Статическую обменную емкость (СОЕ) определяли титрованием по NaOH (ГОСТ 20255-74), объем свободных пор (ОСП) измеряли по декану (после тренировки УМ при 110 °С).

Текстурные характеристики определяли по изотермам адсорбции азота при 77 К на приборе ASAP 2400 фирмы Micromeritics (США) и анализаторе удельной поверхности Сорбтометр-М по стандартной методике. Изотермы адсорбции использовали для расчета удельной поверхности методом БЭТ ($A_{\text{БЭТ}}$), определения суммарного объема пор V_s с размером до 150 нм по заполнению при $P/P_s = 0,99$, расчета распределения мезопор по размерам методом де Бюра—Брукгофа [13], а также анализа сравнительным методом.

В качестве стандарта сравнения использовали изотерму адсорбции азота, измеренную на непористом материале [14, 15]. При сопоставлении величин адсорбции $a(P/P_s)$ на исследуемом образце и $\alpha(P/P_s)$ на стандарте сравнения, измеренных при одних и тех же значениях P/P_s , получали линейные графики типа: $a(P/P_s) = A_{\text{ме}}\alpha(P/P_s) \pm b$, где $A_{\text{ме}}$ — поверхность мезопор, остающаяся после заполнения микропор и экранирования влияния природы поверхности; b — константа, отражающая влияние микропор [16].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены изотермы адсорбции азота при 77 К, измеренные на образцах УМ, полученных при разной температуре окисления. Все изотермы имеют характерную область капиллярно-конденсационного гистерезиса, свидетельствующую о развитом объеме мезопор. По форме петли гистерезиса, типичной для мезопористых материалов, эти УМ могут быть отнесены по классификации IUPAC к IV группе [17]. Такой гистерезис характерен для пористых систем с щелевидными порами, образование которых наиболее вероятно в результате газификации отдельных, наиболее дефектных, графитоподобных слоев и их пачек в процессе окисления [3, 16]. Эти изотермы использовали для расчета поверхности распределения мезопор по размерам и оценки суммарного объема пор с эффективными размерами до 150 нм.

Из приведенных на рис. 2 и 3 графиков зависимости кумулятивного и дифференциального объема пор от их размеров хорошо видно, что при температурах окисления УМ от 250 до 450 °С максимальный вклад (~86 %) в величину объема пор вносят поры с диаметром 35—100 Å. При дальнейшем повышении температуры окисления диаметр пор увеличивается и их вклад в общий объем уменьшается до 80 %, а вклад пор с диаметром от 100 до 200 Å возрастает.

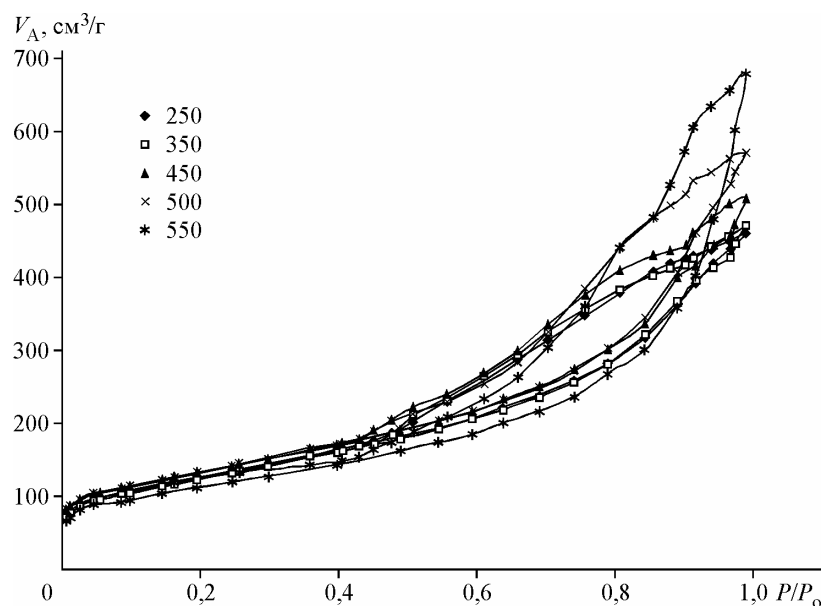


Рис. 1. Изотермы адсорбции азота при 77 К для образцов окисленных УМ

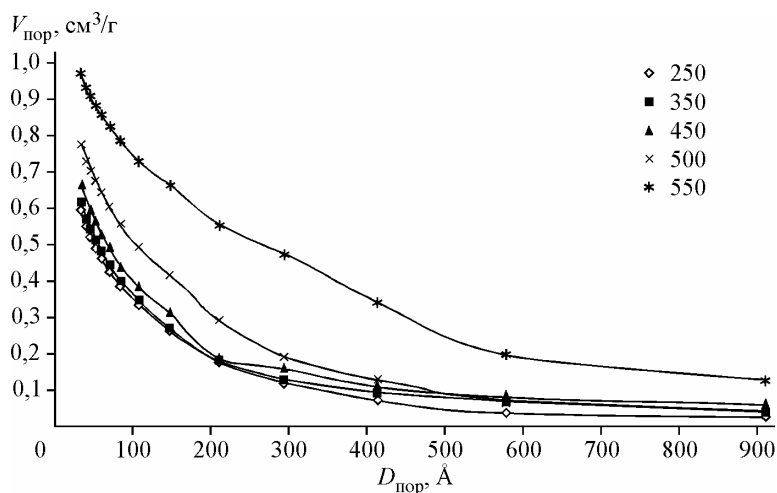


Рис. 2. Зависимость коммулятивного объема пор от эффективного диаметра для окисленных образцов УМ (суммирование объемов от крупных пор к мелким)

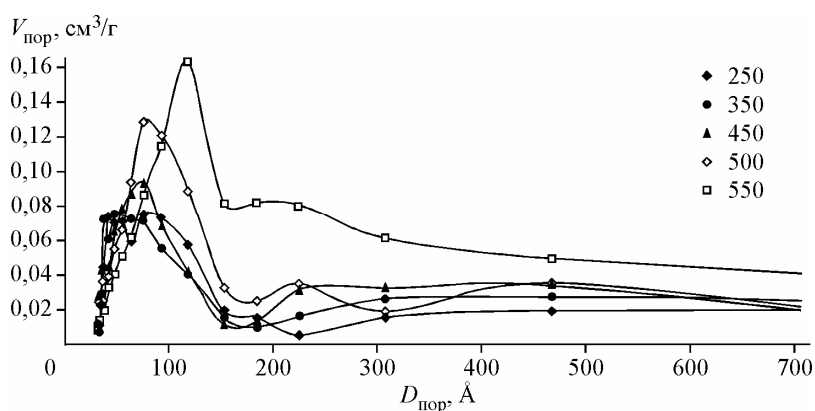


Рис. 3. Изменение дифференциального объема пор от эффективного диаметра для окисленных образцов УМ

УМ, окисленные при $T = 450\text{—}550\text{ }^\circ\text{C}$, имеют в основном поры диаметром $35\text{—}200\text{ \AA}$, так как в ходе окисления происходит выгорание тонких стенок между порами, средний диаметр пор изменяется от $70,8$ до $88,1\text{ \AA}$, а общий объем пор увеличивается с $0,147$ (исходный УМ) до $1,048\text{ см}^3/\text{г}$ (окисленный УМ).

В таблице приведены изменения величин пикнометрической и насыпной плотности, потери массы при окислении (β), удельной поверхности по БЭТ, рН водной вытяжки образцов, суммарного объема пор (ΣV), статической обменной емкости (СОЕ) и количества функциональных групп на поверхности УМ ($-\text{COOH}$, $-\text{OH}$) от температуры окисления. Из таблицы следует, что при окислении происходит незначительное увеличение как пикнометрической, так и насыпной плотности и закономерная потеря массы, что связано с удалением менее плотной час-

Изменение текстурных характеристик УМ от температуры окисления

Образец УМ	Плотность, ρ , г/см ³	Плотность, $\rho_{\text{нас}}$, г/см ³	β , г/г	$A_{\text{БЭТ}}$, м ² /г	Суммарный V , см ³ /г	рН	СОЕ, мг/г	$-\text{COOH}$, мг/г	$-\text{OH}$, мг/г
Исходный	$2,00 \pm 0,03$	$0,49 \pm 0,03$	$1,00 \pm 0,01$	$362,3 \pm 12,5$	$0,82 \pm 0,02$	$8,9 \pm 0,2$	$26,0 \pm 0,9$	$15,0 \pm 0,9$	$14,5 \pm 0,1$
250 °C	$2,03 \pm 0,01$	$0,53 \pm 0,02$	$0,99 \pm 0,01$	$396,1 \pm 11,7$	$0,86 \pm 0,03$	$8,3 \pm 0,1$	$26,0 \pm 0,8$	$25,0 \pm 0,6$	$9,5 \pm 0,2$
350 °C	$2,05 \pm 0,20$	$0,53 \pm 0,02$	$0,98 \pm 0,01$	$439,4 \pm 10,0$	$0,89 \pm 0,03$	$7,5 \pm 0,2$	$26,4 \pm 0,7$	$25,5 \pm 0,3$	$9,2 \pm 0,8$
450 °C	$2,07 \pm 0,04$	$0,54 \pm 0,03$	$0,95 \pm 0,01$	$453,8 \pm 11,5$	$0,95 \pm 0,02$	$5,7 \pm 0,2$	$34,2 \pm 1,1$	$28,1 \pm 0,9$	$14,3 \pm 0,1$
500 °C	$2,10 \pm 0,08$	$0,54 \pm 0,02$	$0,94 \pm 0,01$	$377,7 \pm 9,5$	$0,95 \pm 0,01$	$5,6 \pm 0,2$	$32,1 \pm 0,9$	$27,0 \pm 0,7$	$12,0 \pm 0,2$
550 °C	$2,18 \pm 0,09$	$0,55 \pm 0,02$	$0,89 \pm 0,01$	$361,3 \pm 10,1$	$0,94 \pm 0,02$	$5,5 \pm 0,1$	$31,5 \pm 0,7$	$26,5 \pm 0,5$	$11,7 \pm 0,4$

ти углеродной матрицы, включая остатки летучих соединений, что, в свою очередь, увеличивает объем свободных пор и поверхность УМ. С ростом температуры также изменяется и количество функциональных групп, что связано с окислением поверхности кислородом воздуха [18].

Из таблицы видна корреляция между количеством функциональных групп (ПФГ) и СОЕ, СОЕ увеличивается с увеличением количества ПФГ. Кроме этого, прослеживается зависимость между рН водной вытяжки окисленных образцов и СОЕ, в соответствии с которой увеличение СОЕ сопровождается изменением рН вытяжки от щелочной рН 8,9 до нейтральной рН 5,5. Максимальное количество кислородсодержащих групп ($-\text{COOH}$ 28,1 мг/г) характерно для образца УМ, окисленного при 450 °С. Окисление УМ при температуре выше 450 °С приводит к уменьшению количества ПФГ и, более того, ведет к резкому ухудшению механической прочности УМ.

ВЫВОДЫ

В результате исследования установлено, что окисленные УМ являются также мезопористыми материалами с щелевидными порами. Процесс окисления кислородом воздуха при температуре 250—550 °С приводит к увеличению диаметра пор от 35—40 до 70—80 нм и удельной поверхности с 362 до 453 м²/г.

Определен оптимальный режим окисления УМ: 1 ч при 450 °С, при котором материал содержит максимальное количество функциональных групп на поверхности ($-\text{COOH}$ 28,1 мг/г), и, как следствие, именно этот образец обладает большей по сравнению с исходным СОЕ — от 26 до 34 мг/г. Однако, окисление УМ при температуре выше 450 °С (при котором достигается максимальная СОЕ) приводит к резкому снижению механической прочности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Левченко Л.М., Митькин В.Н., Оглезнева И.М. и др. // Химия в инт. уст. разв. – 2004. – 6, № 12. – С. 709 – 723.
2. Левченко Л.М., Митькин В.Н., Керженцева В.Е. и др. // Материалы 7 научно-практ. конф. Сиб. хим. комбината в 4-х частях. Ч. 3. – Северск: СГТИ, 2003. – С. 91 – 95.
3. Фенелонов В.Б. Пористый углерод. – Новосибирск: Изд-во Ин-та катализа СО РАН, 1995.
4. Гаврилов В.Ю., Фенелонов В.Б., Плаксин Г.В. и др. // Химия твердого тела. – 1990. – № 4. – С. 124 – 128.
5. Гаврилов В.Ю., Фенелонов В.Б., Чувилин А.Л. и др. // Химия твердого тела. – 1990. – № 2. – С. 125 – 129.
6. Гаврилов В.Ю., Фенелонов В.Б. // Кинетика и катализ. – 1983. – 24, № 1. – С. 211 – 217.
7. Стрелко В.В., Савицкая С.С., Стрелко В.В. (мл.), Стрит М. // Теорет. и эксперим. химия. – 1998. – 34, № 1. – С. 27 – 31
8. Стражеско Д.Н., Тарковская И.А. // Адсорбция и адсорбенты. – 1972. – № 1. – С. 7 – 17.
9. Дубинин М.М., Серпинский В.В. // Докл. АН СССР. – 1954. – ХСІХ, № 6. – С. 1033.
10. Ткачев А.Г., Михалева З.А., Баранов А.А., Негров В.Л. Технологическое оборудование для переработки газообразных материалов: Лабораторные работы. – Тамбов: ТГТУ, 2005. – С. 5 – 7.
11. Боэм Х.П. Катализ. Стереохимия и механизмы органических реакций. – М.: Мир, 1968. – С. 186 – 288.
12. Boehm H.P. // Carbon. – 1994. – 32, N 5. – P. 759 – 769.
13. Broekhoff J.C.P., de Voer J.H. // J. Catal. – 1967. – N 9. – P. 8 – 14.
14. Гаврилов В.Ю., Фенелонов В.Б., Жейвот В.И., Шалаева М.Е. // Кинетика и катализ. – 1987. – № 28. – С. 959.
15. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. – М.: Мир, 1984.
16. Фенелонов В.Б. Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2002. – С. 77 – 93.
17. IUPAC Manual of Symbols and Terminology. Appendix 2, Pt.1 // Pure Appl Chem. – 1972. – N 31. – P. 578.
18. Дубинин М.М. // Успехи химии. – 1955. – 24, № 5. – С. 513 – 526.