

УДК 621.315,592; 539.141:537.868:531

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ СОРБЕНТОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ**А.Р. Керимкулова, Ж.М. Жандосов, С. Азат*, Д.И. Ченчик, М.Р. Керимкулова**

Институт проблем горения, ул. Богенбай Батыра 172, Алматы, Казахстан
Казахский национальный университет им. аль-Фараби 71, Алматы, Казахстан
Seytkhan.azat@gmail.com

Аннотация

В данной работе исследованы углеродные наноструктурированные сорбенты (УНС). Сорбенты полученные из РШ посредством парогазовой/химической активации, т.к. она является уникальным материалом с точки зрения минимального содержания токсичных веществ, а также наличия фитолитов в форме наноразмерного диоксида кремния, служащего темплатом для создания дополнительного объема требуемых мезо/макропор в наноразмерном диапазоне, что будет способствовать адсорбции среднемолекулярных азотемических токсинов, также были получены углерод-керамические сорбенты из карбонизованной рисовой шелухи (КРШ) и глины Тонкерисского месторождения с помощью активации фосфорной кислотой при температуре 900-1200 °С. Изучены основные физико-химические и структурные характеристик полученных образцов.

Ключевые слова: сорбенты, рисовая шелуха, фитолиты, активация, диоксид кремния.

Введение

Разработка и апробация новых углеродных материалов с регулируемой пористостью в качестве пероральных адсорбентов является актуальной проблемой, т.к. большинство адсорбентов, способных удалять азотемические токсины в терапии хронической почечной недостаточности (ХПН) обладают неудовлетворительной иерархией пор (соотношением микро/мезо/макропор), а также низким содержанием гидрофильных функциональных групп на поверхности, которые могли бы обеспечивать достаточную гидрофильность и ионообменную емкость для эффективной элиминации молекулярных токсинов[1-4].

Казахстан имеет большое количество рисовой шелухи (РШ) – многотоннажного растительного отхода, который, в данный момент, имеет лишь ограниченное коммерческое использование и является биодоступным, возобновляемым материалом с минимальным содержанием токсичных веществ[5].

Экспериментальная часть**Получение углеродных сорбентов**

Для получения углеродных материалов путем физико-химических методов активации были использованы следующие методики.

1) Активация рисовой шелухи фосфорной кислотой с последующим выщелачиванием кремнезема:

- прекарбонизация смеси рисовой шелухи и фосфорной кислоты;
- активация рисовой шелухи фосфорной кислотой;
- нейтрализация;
- десилицирование.

2) Активация углеродных материалов гидроксидом калия:

- карбонизация рисовой шелухи;
- деминерализация карбонизованной рисовой шелухи;
- активация карбонизованной рисовой шелухи гидроксидом калия;
- отмывка от силиката калия и сушка.

Используемые методики отработанны и подробно описаны в работах [6, 7].

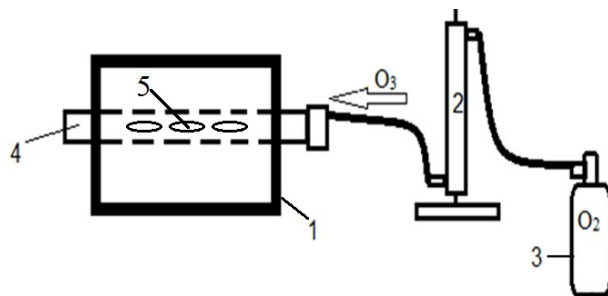
Образцы углеродных материалов, полученные путем активации карбонизованной рисовой шелухи гидроксидом калия, были подвергнуты окислительному аминированию (аммонолиз) с целью функционализации их поверхности азотосодержащими группами. Для этого, активированные угли (навеска – 1 г) помещали в лодочки, в проточный кварцевый реактор, расположенный в горизонтальной

электropечи. Эксперимент по озонированию проводили при 130 °С на смонтированной установке (рис. 1).

Для получения газообразного аммиака и контроля скорости его подачи, 25%-ный раствора аммиака прикапывали из делительной воронки в колбу Вюрца с твердой щелочью.

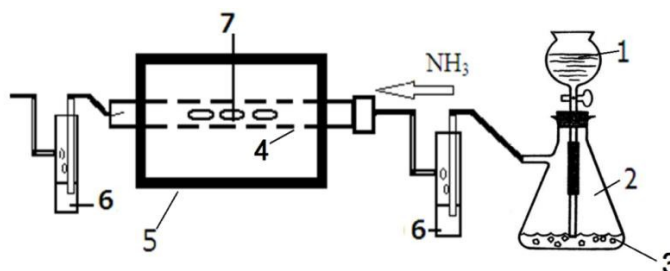
Принципиальная схема установки на стадии аминирования УМ, прошедших стадию озонирования показана на рисунке 2.

После проведения окислительного аммонолиза углеродные материалы сушили до постоянного веса, в течение 12 ч при 105 °С.



1 – электропечь; 2 – озонатор; 3 – кислородный баллон;
4 – кварцевый реактор; 5 – лодочки с образцами углеродных материалов.

Рис. 1 – Схема установки для озонирования углеродных материалов



1 – раствор 25 % аммиака; 2 – газобразный аммиак; 3 – тв. NaOH;
4 – реактор; 5 – электропечь; 6 – счетчик газа; 7 – лодочки с образцами УМ.

Рис. 2 – Схема установки для аминирования озонированных УМ

Получение углерод-керамических сорбционных материалов разной геометрией.

Подготовка адсорбционных колонок с углерод-керамическими сорбентами

Для получения углеродно-керамических сорбционных материалов различных геометрических форм, используются в качестве сырья рисовая шелуха и Тонкерисская глина, стекло марки «Glass fill» (рис. 3).

Сначала рисовую шелуху промываем водой, и сушим в сушильной печи при температуре 120 °С. Измельчение РШ проводится в лабораторной мельнице. Измельченную рисовую шелуху размещаем в установку карбонизации.

Температура установки поднялась на 800 °С со скоростью 10 градус/минут, для создания инертной среды применялся газ N₂ и скорости 50 см³/мин, при температуре 800 °С поддерживался до 1 часа. Для охлаждения реактора до комнатной температуры, был оставлен на 1 сутки. Карбонизационная установка показана на рисунке 4. Причина предварительной карбонизации рисовой шелухи состоит в получении хорошо развитой пористой структуры и уменьшении потери массы [8-9].

Для получения углеродно-керамических сорбентов различных геометрических форм размещали по общей массе 20% ЗРШ и 75% ТГ, 5% стекло «Glass fill», обработали смесь 5% фосфорной кислотой.



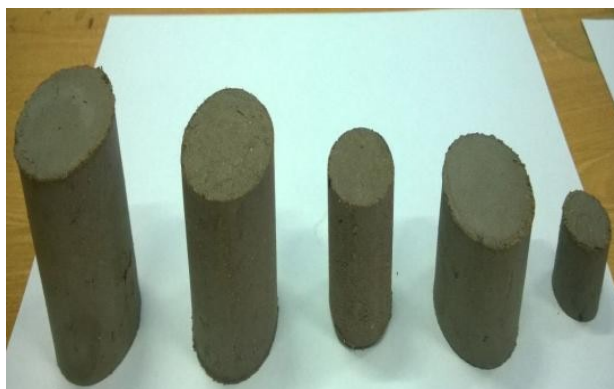
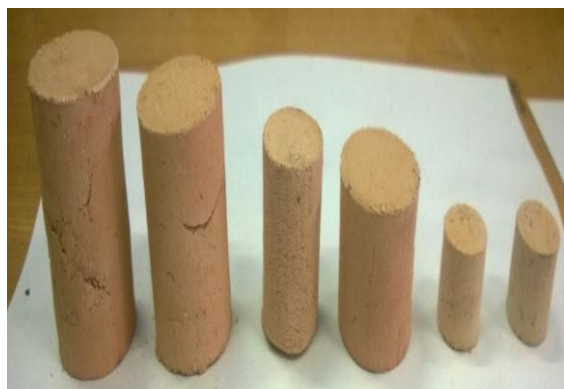
Рис. 3 – Исходные материалы (КРШ, РШ и ТГ)



Рис. 4 – Установка для карбонизации

Готовую смесь отпрессовали, придав разные геометрические формы, и оставили их на 1 сутки при комнатной температуре для высу-

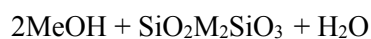
хания. Далее высушенные массы поставили в сушильную печь при температуре 120 °С. Образцы показаны на рисунке 5.



Цилиндрическая форма: а) до выжигания, б) после выжигания

Рис. 5 – Углеродно-керамические сорбенты различной формы

Затем смесь разогревали в течение 3 часов при температуре 900 °С в муфельной печи для создания инертной среды применялся газ Ar. В случае углерод-кремниевых композитов использование щелочных агентов, таких как NaOH является дополнительным путем развития структур пор. Сорбентов поместили в термостойкий стакан на 3 л, и прилили 2 л раствора 2 моль NaOH. Стакан накрыли фарфоровой чашкой и нагревали на плитке в течении 3-х часов при 80 °С. После декантации раствора щелочи сорбента многократно промывали горячей дистиллированной водой до нейтральной среды. После чего сорбенты сушили в сушильном шкафу. В материале выщелачиванию диоксида кремния из углеродной матрицы в форме силикатов, образующихся по реакции:



где Me – Na или K, а SiO₂ служит основой (темплатом) для формирования пор.

Результаты и обсуждение

Для установления оптимальных температур карбонизации были получены серии образцов при химической активации с фосфорной кислотой с кодировками: КРШ-Р-350, КРШ-Р-450 и КРШ-Р-550. Кодировки образцов, активацию которых проводили гидроксидом калия: КРШ-475-КОН-850 КРШ-700-КОН-850 и КРШ-700-КОН-900.

Значения текстурных и сорбционных характеристик, полученных УМ (удельная поверхность – $S_{\text{БЭТ}}$, м²/г, йодное число – IN, мг/г, объем пор – $V_{\text{пор}}$, см³/г и максимальная сорбционная емкость по МГ – СЕ по МГ, мг/г) соотнесены с условиями получения (температура (пре)карбонизации – $t_{\text{карб}}$, и активации – $T_{\text{акт}}$, °С) и сведены в таблицу 1.

Таблица 1 – Текстурные и сорбционные характеристики образцов УМ

Названия образцов	$t_{\text{карб}}$, °С	$T_{\text{акт}}$, °С	IN, мг/г	$S_{\text{БЭТ}}$, м ² /г	$V_{\text{пор}}$, см ³ /г	СЕ по МГ, мг/г
КРШ-700-КОН-900	700	900	2738	2390	1,10	1296
КРШ-700-КОН-900-N	700	900	-	1580	0,68	-
КРШ-700-КОН-850	700	850	2911	2990	1,37	1086
КРШ-700-КОН-850-N	700	850	-	2010	0,86	-
КРШ-475-КОН-850	475	850	3078	3020	1,35	1346
КРШ-475-КОН-850-N	475	850	2809	2690	1,15	1571
КРШ-Р-350	180±20	350	-	1120	0,48	-
КРШ-Р-450	180±20	450	960	1750	0,75	538
КРШ-Р-550	180±20	550	-	1380	0,57	-

Из таблицы 1 следует что:

1) образцы, полученные в результате щелочной активации, имеют большие значения удельной поверхности, отличающейся в пределах погрешности метода (10%), и обладают хорошим потенциалом для использования в качестве энтеросорбентов для детоксикации организма;

2) значения йодного числа образцов УМ полученных в ходе щелочной активации и функционализации коррелируют с соответствующими значениями их удельной поверхности;

3) наибольшими значениями удельной поверхности и йодного числа обладает обра-

зец КРШ-475-КОН-850 – 3020 м²/г и 3078 мг/г соответственно;

4) для наилучшей пары образцов (КРШ-475-КОН-850 и КРШ-475-КОН-850-N), удельная поверхность в результате окислительного аммонолиза снижается с 3020 до 2690 м²/г, однако сорбционная емкость по МГ возрастает с 1346 до 1571 мг/г, что, по-видимому связано с созданием функционального покрова поверхности – ионообменных карбоксильных и аминогрупп;

5) наилучшими текстурными характеристиками из серии образцов, полученных путем активации РШ фосфорной кислотой, обладает образец КРШ-Р-450

Возможная схема химических реакций окислительного аммонолиза УМ, протекающих через раскрытие эпокси-соединений, об-

разующихся при реакции озона с углеродом, представлена на рисунке 6.

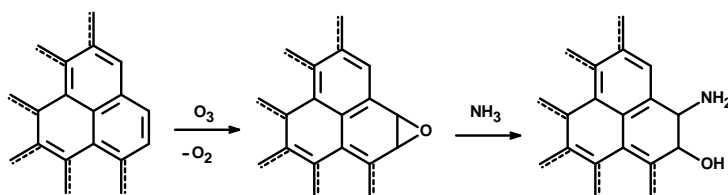


Рис. 6 – Схема реакции окислительного аммонолиза на поверхности углеродного материала

При этом формируется прочная ковалентная связь углерода с азотом, т.е. происходит функционализация поверхности углеродного сорбента гидрофильными анионообменными аминогруппами. С другой стороны, в процессе озонирования, на углеродной поверхности формируются карбонильные (альдегидные, кетонные), а также карбоксильные (COOH) катионообменные группы, последние также увеличивают гидрофильность получаемых углеродных сорбентов.

Для определения полуколичественного содержания фосфора и азота в модифицированных энтеросорбентах, а также для установ-

ления наличия ионообменных функциональных фосфатных и аминогрупп на поверхности, испытуемые образцы были исследованы методом энергодисперсионного рентгеновского микроанализа (EDX-анализ) на электронном микроскопе QUANTA 3D 200i, оборудованном энергодисперсионным рентгеновским спектрометром (EDAX Co.). На рисунке 4 приведена спектрограмма образца КРШ-Р-450, согласно данным EDX-анализа его поверхности.

В таблице 2 сведены данные удельной поверхности, а также содержание азота в исходных активированных КОН образцах КРШ и подвергнутых окислительному аммонолизу.

Таблица 2 – Удельная поверхность и содержание азота в образцах УМ

Код образца	КРШ-700-КОН-900	КРШ-700-КОН-900-N	КРШ-700-КОН-850	КРШ-700-КОН-850-N	КРШ-475-КОН-850	*КРШ-475-КОН-850-N
N, %	-	7,1	-	8,9	-	7,7

*Образец озонировали и аминировали 12 и 6, часов соответственно

На основании данных предварительной оценки удельной поверхности образцов, прошедших функционализацию, было отмечено снижение последней, поэтому было решено увеличить время озонирования и аминирования с 6 до 12 и с 3 до 6 часов соответственно.

По данным EDX-анализа, в полученных сорбентах содержание азота составляет до 7-9%, а кислорода до 11-17%, что косвенно свидетельствует о наличии кислород- и азотсодержащих групп (в т.ч., вероятно, в составе карбоксильных и аминогрупп). Согласно результатам EDX-микроанализа, можно прийти к выводу, что образец полученного сорбента КРШ-Р-450 в основном состоит из углерода (91,6%), кислорода (7,3%), а также фосфора (0,9%), и содержит лишь следовые количества примесей.

Строение полученных углеродно-керамических сорбентов были изучены с помощью сканирующего электронного микроскопа. Как показано на рисунке 8, на поверхности сорбента появились хорошо развитые пористые структуры.

Удельная поверхность образцов УКС измерили методом тепловой десорбции аргона (Сорбтометр-М) и рассчитывали используя уравнение Брунауэра, Эммета и Теллера (БЭТ). В таблице 3 приведены результаты удельной поверхности, пористости и плотности углерод-керамических сорбентов. По сравнению с немолотым образцом УКС (17,4 м²/г), при температуре – 900 °С, наблюдается увеличение (124,7 м²/г) величины удельной поверхности. Наибольшей удельной поверхностью (124,7 м²/г) обладает сорбент, полученный из молотого РШ.

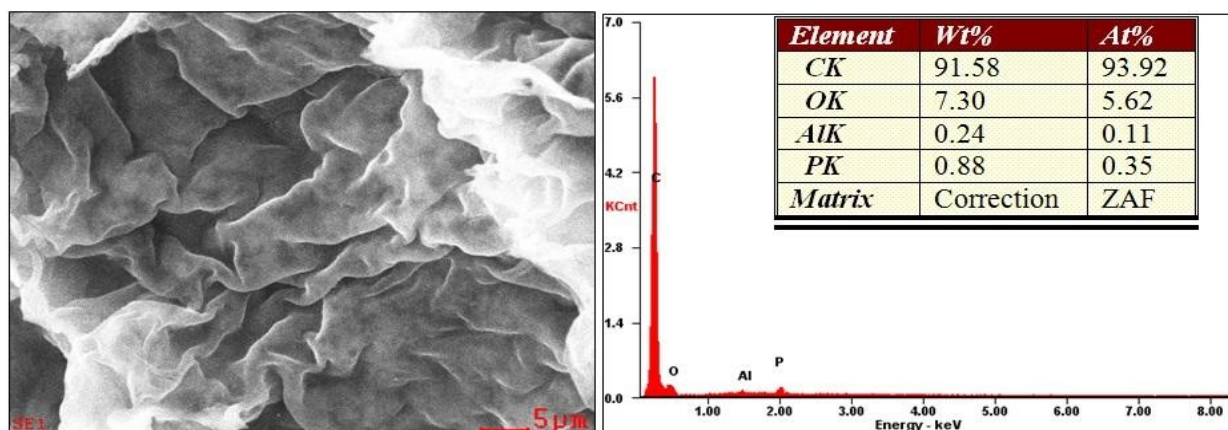


Рис. 7 – Спектрограмма EDX-анализа образца КРШ-Р-450

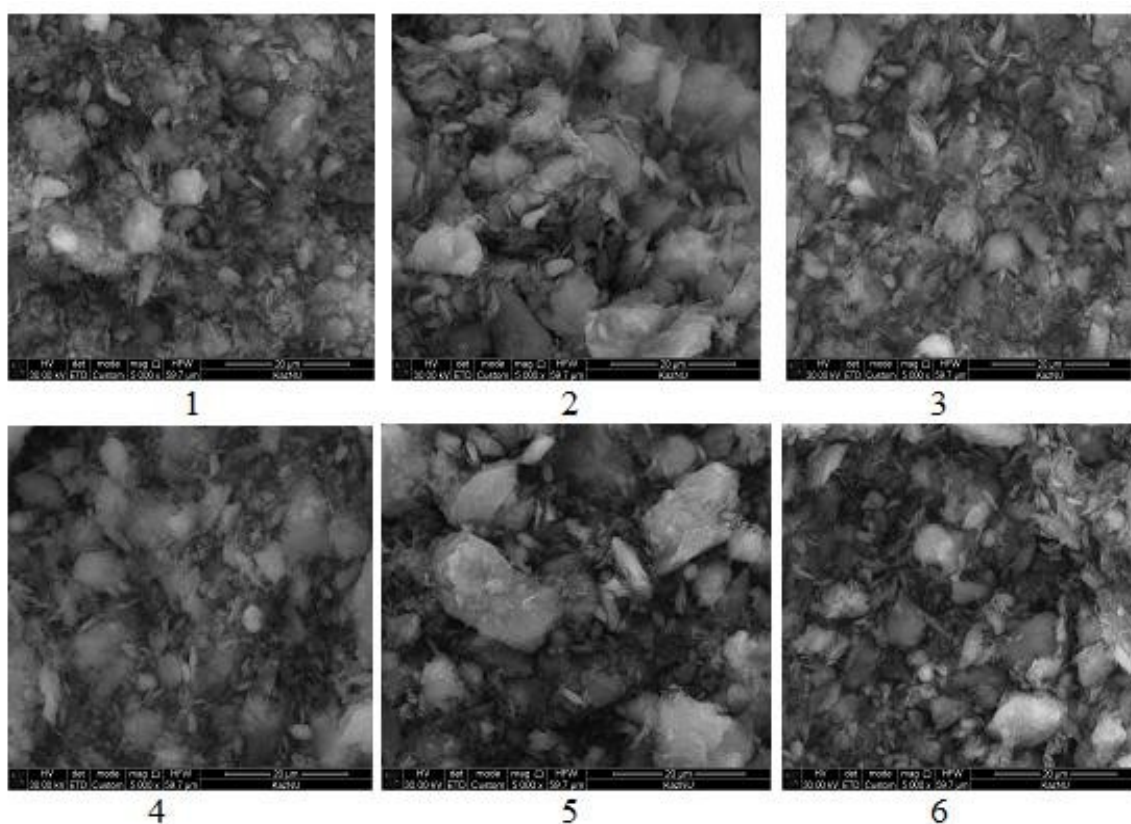


Рис. 8 – Электронные микроснимки образцов УКМ

Таблица 3 – Удельная поверхность, пористость и плотность керамических сорбентов

Углерод керамические сорбенты			S _{БЭТ} , м ² /г	Средний размер пор, нм	Плотность, г/см ³
ТГ, %	РШ, %	Стекло, %			
75	20 (м)	5	124,7	1,7	0,1
75	20	5	17,4	1,7	0,1

Использовали колонки для разделения и очистки готовых углеродно-керамических сорбентов. Колонки подсоединены к установке с UV мониторами типа Uvicord SII производства фирмы LKB (Швеция) (рис. 9). Ко-

лонки предназначены для разделения биомолекул, активных веществ. Обладают высокоселективными, эффективными свойствами, стойкостью к рН средам.



Рис. 9 – Колонки, наполненные углеродно-керамическими сорбентами

Колонки, изготовленные следующим образом. К трубке нужных размеров подбирали резиновую пробку так, что она входила в трубку только до половины или чуть меньше. Затем с узкого конца пробки лезвием выбирали пологую вогнутую поверхность, углубляющуюся к центру пробки, после чего поверхность шлифовали наждачной бумагой и точно по центру пробки вставляли пластмассовый штуцер или иглу от шприца диаметром 1,5-2,5 мм. Штуцер должен быть вставлен так, чтобы один конец приходился точно на дно воронкообразной поверхности, а другой свободно выходил из более широкого конца пробки. По возможности, желательно на пластмассовом штуцере иметь винтовую нарезку, к которой можно герметично навинчивать различные соединительно-пластиковые трубки или же заглушки. После изготовления нижней пробки со штуцером, узкий конец его обтягивали капроновой тканью (лучше из детского банта) и вставляли пробку вместе с тканью в нижний конец колонки. После того как, пробка плотно, но не сильно зайдет в колонку, торчащие из колонки кусочки капроновой ткани аккуратно срезали бритвой, пробку еще плотнее садили на колонку и проверяли герметичность колонки. Очень удобным было применение пробки со штуцером в верхней части колонки. В этом случае вырезать воронкообразную поверхность не нужно, а штуцер или игла выходят с обеих сторон пробки. Верхняя пробка обеспечивает полную герметизацию колонки и непрерывность поступления элюирующего раствора из питающего сосуда при минимальном гидростатическом давлении.

Выводы

Таким образом, путем химической активации рисовой шелухи фосфорной кислотой, а также гидроксидом калия и последующим окислительным аминированием, были получены углеродные наноматериалы, характеризующихся высокой удельной поверхностью и пористостью, а также наличием кислород-, азот- и фосфорсодержащих функциональных групп, что может обеспечить хорошие адсорбционные показатели при применении таких материалов в качестве энтеросорбентов для лечения хронической почечной недостаточности.

На основе карбонизированной рисовой шелухи и Тонкерисской глины разработаны методы получения углеродно-керамических сорбентов различных геометрических форм. Изучены физико-химические свойства углеродно-керамических сорбентов.

Литература

1. Benaddi H., Badosz T.J., Jagiello J., Schwarz J. A., Rouzaud J. N., Legras D. and Béguin F., "Surface Functionality and Porosity of Activated Carbons Obtained from Chemical Activation of Wood", *Carbon-2000*. – Vol. 38 , pp. 669-674.
2. Z.A. Mansurov, N.K. Zhylybaeva, P.S. Ualieva, R.M. Mansurova. Obtaining Procedure and Properties of the sorbents from Plant Raw Material // *Chemistry for Sustainable Development*. – 2002. – С. 321-328.
3. Yang, T. and Lua, A.C., "Characteristics of Activated Carbons Prepared from Pistachio-

Nut Shells by Physical Activation”, Journal of Colloid and Interface Science. – 2003. – Vol. 267 (2). – pp. 408-417.

4. Demirbas E., Kobyа M., Sulak M.T. Adsorption kinetics of a basic dye from aqueous solutions onto apricot stone activated carbon // Bioresource Technology. – 2008. – № 99. – P. 5368.

5. М.А. Сейтжанова, М.Р. Керимкулова, Е.Б. Шынтореев, С. Азат, А.Р. Керимкулова, З.А. Мансуров / Разработка метода получения карбокерамических адсорбентов на основе пористого углерода // Вестник КазНУ, серия химическая. 2015.

6. Jandosov J.M., Mansurov Z.A., Bijsenbayev M.A., Tulepov M.I., Ismagilov Z.R., Shikina N.V., Ismagilov I.Z., Andrievskaya I.P. Synthesis of microporous-mesoporous carbons from rice husk via H_3PO_4 -activation // Advanced Materials Research. – 2013. –Vol. 604, № 602. – P. 85-89.

7. Ж.М. Жандосов, Б.К. Кошер, М.Р. Керимкулова, А.Ж. Байменов, Д.И. Ченчик, С.

Азат, З.А. Мансуров, С.В. Михаловский. Получение углеродного энтеросорбента путем щелочной активации карбонизованного лигноцеллюлозного сырья // Совместный VIII Международный симпозиум «Горение и плазмохимия» и Международная научно-техническая конференция «Энергоэффективность-2015» 16-18 сентября 2015 г., Алматы, С.105.

8. Kerimkulova A.R., Seytzhanova M.A., Kerimkulova M.R., Azat S. Mansurov Z.A./ Carbon and ceramic sorbents for separation and purification// Carbon 2014, June 29-July 4, Jeju, Korea. – 127 p.

9. М.А. Сейтжанова, М.Р. Керимкулова, С. Азат, А.Р. Керимкулова, З.А. Мансуров /Разработка и изучение физико-химических характеристик сорбентов на основе углерода, глины и соединений серебра // Труды VIII Международного симпозиума «Физика и химия углеродных материалов/наноинженерия» // 17-19 сентября 2014 г., Алматы. – С. 199-203.

НАНОҚҰРЫЛЫМДЫ КӨМІРТЕКТІ КЕРАМИКАЛЫҚ СОРБЕНТТЕРДІ АЛУ ЖӘНЕ СИПАТТАМАЛАРЫН ЗЕРТТЕУ

А.Р. Керімқұлова, Ж.М. Жандосов, С. Азат, Д.И. Ченчик, М.Р. Керімқұлова

Жану проблемаларының институты, Бөгенбай батыр 172, Алматы, Қазақстан
Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, әл-Фараби даңғылы 71, Алматы, Қазақстан
Seytkhan.azat@gmail.com

Аннотация

Бұл жұмыста көміртекті наноқұрылымды сорбенттер зерттелінді. Сорбенттер күріш қауызынан булы/химиялық белсендіру көмегімен алынды. Олар қажетті мезо/макро кеуектердің қалыптасуына әсер ететін наноөлшемді кремний құрамынан және уытты құрамдардың өте аз мөлшерде болуы сынды бірегей қасиеттерімен ерекшеленеді. Бұл қасиеттер токсиндерді сіңіруге үлкен мүмкіндіктер береді. Сонымен бірге саз және күріш қауызы негізінде көміртек-керамикалық сорбенттер алынды. Қоспаны фосфор қышқылының көмегімен активтендіріп, 900-1200 °С температура аралығында күйдірдік. Алынған үлгілердің негізгі физика-химиялық қасиеттері зерттелінді.

Түйінді сөздер: сорбенттер, күріш қауызынан, фитолиттер, активация, диоксид кремний

**OBTAINING NANOSTRUCTURED CARBON CERAMIC SORBENTS
AND STUDYING CHARACTERISTICS**

A.R. Kerimkulova, J.M. Jandosov, S. Azat, D.I. Chenchik, M.R. Kerimkulova

Institute of Combustion Problems, Bogenbai Batyr 172, Almaty, Kazakhstan
Al-Farabi Kazakh National University, al-Farabi avenue 71, Almaty, Kazakhstan
Seytkhan.azat@gmail.com

Annotation

Carbon nanostructured sorbents are investigated in this paper. Sorbents obtained from Rice husks by means of vapor-gas / chemical activation, since It is a unique material in terms of the minimum content of toxic substances, as well as the presence of phytolites in the form of nanosized silicon dioxide, serving as a template for creating an additional volume of required meso / macropores in the nanoscale range, which will promote the adsorption of medium molecular nitrogen toxins, and carbon-ceramic Sorbents from the carbonized rice husk (CRH) and clay by activation of phosphoric acid at a temperature of 900-1200 °C. The basic physicochemical and structural characteristics of the samples obtained were studied.

Keywords: sorbents, rice husks, fitolity, activation, silicon dioxide