

ӘОЖ 661.183.2, 620.181.4

Ш.К. Амерханова¹, А.С. Уәли¹, Ф.Ж. Абилканова²

¹Е.А. Бөкетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университеті, Қазақстан;

²Қарағанды мемлекеттік индустриялық университеті, Теміртау, Қазақстан
(E-mail: amerkhanova_sh@mail.ru)

Түрлендірілген белсенді көміртек негізіндегі сорбенттердің термотұрақтылығын бағалау

Мақалада қарағай ағашынан түрлендірілген белсендірілген көміртек негізінде сорбенттердің жылу тұрақтылығына бағалау жүргізілген. Сорбенттер H_3PO_4 және $NaOH$ ерітінділерімен түрлендірілген қылқанды ағаш қалдықтарын карбонизациялау және сумен өңдеу арқылы алынды. Үлгілерді $600\text{ }^\circ\text{C}$ температурада H_3PO_4 және $NaOH$ қоспаларымен карбонизация процесі нәтижесінде кеуекті материал түзілетіндігі көрсетілген. Пилояң әдісі бойынша термодеструкцияның кинетикалық мәндері негізінде белсендену энергиясы есептелінді, термодеструкция диффузиялық тәртіпте өтетіні көрсетілген. Сонымен қатар қатты фазалы реакциялардың жылдамдық константаларының мәндері Яндер, Гистлинг-Броунштейн, Журавлев және Кригер-Циглер модельдері бойынша есептелген.

Кілт сөздер: түрлендіргіш, сорбент, термоөңдеу, карбонизация үрдісі, белсендену энергиясы, жылдамдық константасы, целлюлоза, температура.

Кіріспе

Табиғи нысандардың химиялық заттармен ластануы қоршаған ортаны қорғаудың басты мәселелерінің бірі болып табылады. Барлық белгілі әдістер ішінен сорбция құбылысына негізделген әдістер экономикалық және экологиялық, әрі тазарту тереңдігі жақтарынан табиғи және өнеркәсіптік кәсіпорындардың ластанған және ағынды суларын тазартуда тиімділігі анық. Осыған байланысты ағынды суларды уытты заттардан тазартатын экологиялық және экономикалық тиімді сорбенттер алу өзекті мәселе болып табылады [1]. Өсімдік тектес материалдың ерекшелігі — олардың термоөңдеуден кейін құрылысының түрлендіруленуі. Бұл олардың құрамында целлюлоза, лигнин және полисахаридтер секілді органикалық заттардың болуымен түсіндіріледі. Өсімдік шикізатын карбонизациялау жолымен жеткілікті дәрежедегі тиімді сорбенттерді алуға болады, ал карбонизациялау үрдісіне түрлендіргіштерді енгізу арқылы материалдың сорбциялық сыйымдылығын одан әрі арттыруға болады. Бұл тұрғыдан химиялық табиғаты әр түрлі түрлендіргіштермен өңделген белсенді көміртекті сорбенттердің термиялық ыдырау процесі жөнінде мәліметтер өте бағалы болып табылады. Осыған орай аталмыш мақалада өсімдік текті белсенді көміртекті түрлендіру және термоыдырау үрдісін кинетикалық тұрғыдан сипаттау жүргізілді.

Тәжірибелік бөлім

Бастапқы шикізат ретінде қарағай ағашының (лат. *Pinus sylvestris*) құрғақ бұршіктерінен негізінде ұсақталған масса (0,5–3,0 мм) қолданылды, оның ылғалдылығы 6,2 % [2], ұшқыш заттардың құрамы 11,5 % [3] құрады.

Бастапқы масса 1:5 қатынасында (масса бойынша) түрлендіргішпен араластырылды. Түрлендіргіш ретінде ортофосфор қышқылы (1 моль/л) және натрий гидроксиді (1 моль/л) ерітінді-

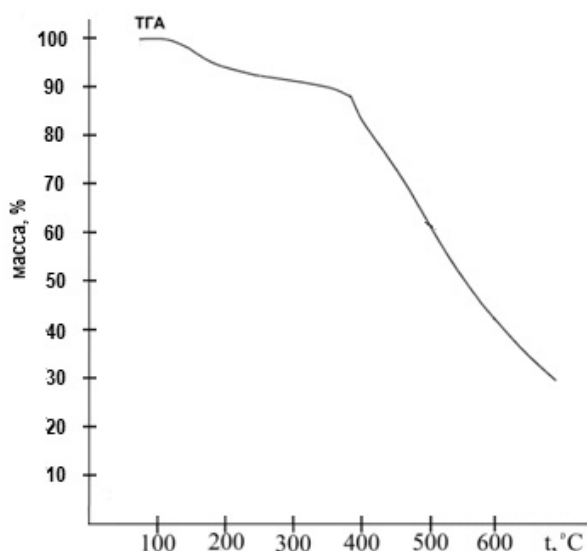
лері қолданылды. Содан соң ол масса 70 °С температурада ылғал қалдық түріне дейін үздіксіз қыздырыла отырып, араластырылады. Алынған жартылай өнімді муфельді пеште 10 °С/мин жылдамдықпен 600 °С температураға дейін қыздырып, соңғы температурада 60 мин бойы ұстайды. Термоөндеуден кейін материал дистилденген сумен жуылып (3 рет), 105 °С температурада кептіріледі.

Дериватографиялық талдау ДРОН-2 құрылғысында жүргізілді.

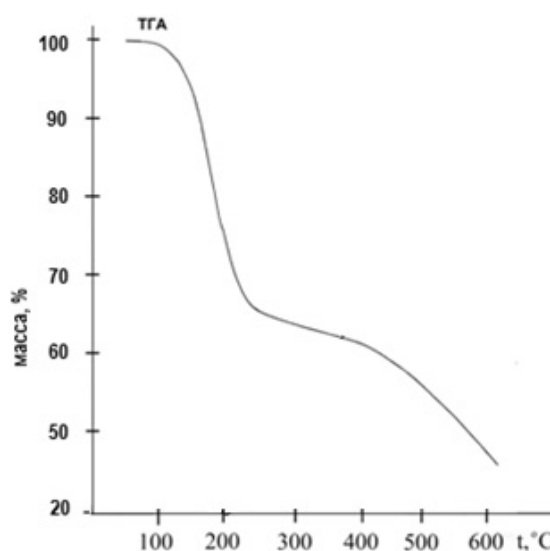
Йод бойынша сорбенттің сорбциялық сыйымдылығы МемСТ 6217–74 әдістеме бойынша жүзеге асты [4].

Нәтижелерді талдау

Төмендегі 1–2 суреттерде түрлендірілген сорбенттердің ТГА қисықтары көрсетілген.



1-сурет. Натрий гидрототығымен түрлендірілген сорбенттің ТГА қисығы



2-сурет. Ортофосфор қышқылымен түрлендірілген сорбенттің ТГА қисығы

Ағаштың ұнтағының негізгі бөлігін целлюлоза, гидроцеллюлоза және лигнин құрайды, сондықтан зерттеулер жүргізгенде целлюлоза модельді объект ретінде қаралады. Целлюлозаның карбонизация үрдісі 4 негізгі сатыда өтеді [5]. Бірінші саты кезінде 25–150 °С температура аралығында беттік кабаттан адсорбцияланған су түзілу процестері жүреді, сонымен қатар гидроксилді және сутекті топтардан су түзілуіне байланысты дегидратация процестері жүруі мүмкін. Бірінші сорбентте массаның жоғалуы 3,85 %, ал екіншісінде 5,85 % құрайды. Екінші саты 150–240 °С температура аралығында өтеді, бұл сатыда молекулаішілік дегидратация процестері $C=O$, $-C=C-$ байланыстар түзілуімен жүреді. Біздің жағдайда жалпы массаның жоғалуы $\approx 4,49$ және 29,00 % құрайды.

240–400 °С температура аралығы карбонизация үрдісінің үшінші сатысына сәйкес келеді, деполимерлену, декарбоксилдену, декарбонилдену және т.б. реакцияларының жүруі нәтижесінде ыдыраудың төмен молекулалық өнімдері түзіледі. Осы температура интервалында сорбенттердің жалпы массасының жоғалуы $\approx 8,16$ және $\approx 3,35$ % құрайды, бұл ұшқыш шайырлы заттардың бөлінуінің нәтижесінде деп болжауға болады [6–8].

Төртінші сатының негізгі үрдістеріне массаның ароматтануы (сутек түзілумен) және C_4 фрагменттерінің «көміртекті полимерге» конденсациялануы жатады, нәтижесінде графит тәріздес кабаттар түзіледі. Термоөзгерістер нәтижесінде сорбенттердің жалпы массасын жоғалтуы шамамен $\approx 52,43$ % (400–700 °С) және $\approx 25,14$ % (400–600 °С) құрайды.

Одан әрі сорбенттердің термоыдырау процестерін сипаттау үшін Г. Пилоян [9] әдісі арқылы термоыдырау процесінің белсендену энергиясы анықталды (1, 2-кесте).

Сорбенттердің термомыдырау процесінің белсендену энергиялары

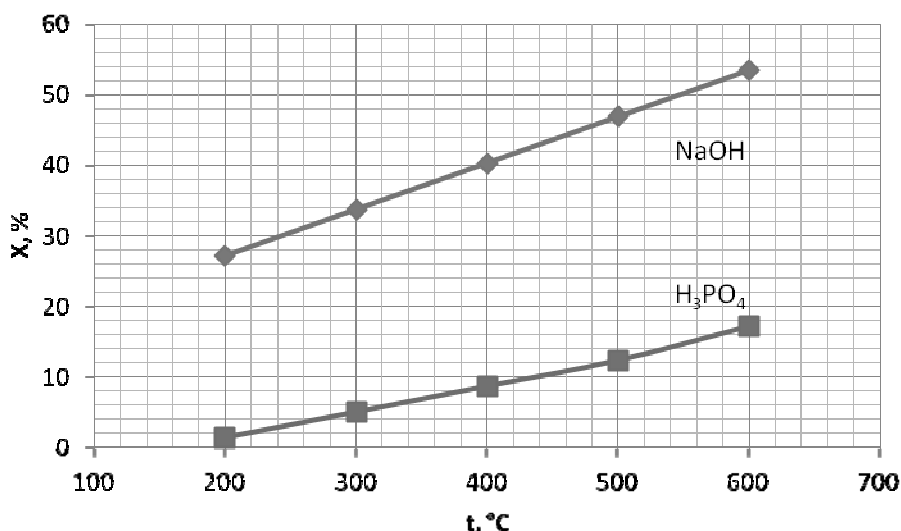
T, К	NaOH		H ₃ PO ₄		NaOH	H ₃ PO ₄
	Массаның жоғалуы, %				$\Delta E_{\text{белс}}$, Дж/моль	
	қалғаны	кеткені	қалғаны	кеткені		
373	99,12	0,88	97,05	2,95	6,56	5,34
473	94,34	5,66	75,8	24,2		
573	91,57	8,43	64,17	35,83		
673	83,5	16,5	62,15	37,85		
773	61,5	38,5	55,78	44,22		
873	42,58	57,42	37,01	62,99		
973	31,07	68,93	–	–		
1073	18,63	81,37	–	–	–	–

Термомыдырау процесінің белсенді энергиясы термиялық ыдырау диффузиялық тәртіпте өтетіні белгілі. Яндер, Гистлинг-Брунштейн және Журавлев, Кригер-Циглер модельдері бойынша өңдеулер нәтижелері k -ның жақын мәндерін көрсетті [10].

Натрий гидрототығы және ортофосфор қышқылымен түрлендірілген сорбенттердің карбонизациясы кезіндегі тіке реакция жылдамдығының константалары, 298 К

T, К	Тіке реакция жылдамдығының константасы, $k_1 \cdot 10^{-5}$, мин ⁻¹			
	Яндер әдісі бойынша $(1 - \sqrt[3]{1 - \alpha})^2 = kt$	Гистлинг-Брунштейн әдісі бойынша $(1 - 2/3\alpha - (1 - \alpha)^{2/3}) = kt$	Журавлев әдісі бойынша $\left(\left(\sqrt[3]{\frac{1}{1 - a}}\right) - 1\right)^2 = kt$	Кригер-Циглер әдісі бойынша $\left(\left(1 - \sqrt[3]{\frac{1}{1 - a}}\right)\right)^2 = kt$
<i>NaOH-мен түрлендірілген сорбент</i>				
473	0,78	0,77	0,02	0,02
573	1,46	1,43	0,67	0,67
673	5,06	4,86	1,32	1,32
773	28,95	26,06	4,96	4,96
873	70,27	58,67	35,45	35,45
973	107,03	84,00	111,40	111,40
1073	171,41	122,40	211,56	211,56
<i>H₃PO₄-мен түрлендірілген сорбент</i>				
473	16,45	15,49	0,21	0,21
573	32,98	29,96	16,34	16,34
673	31,94	28,82	37,74	37,74
773	40,45	35,68	38,18	38,18
873	91,11	73,98	52,85	52,85

Барлық зерттелген материалдар 673 К-ге дейінгі температура аралығында процестің бірінші аумағында термодеструкцияның шамамен бірдей жылдамдық константаларымен сипатталды. Сорбенттердің термодеструкцияларының максималды жылдамдығы 873 К температурасында байқалады, натрий гидроксидімен түрлендірілген сорбент үшін термодеструкция жылдамдығы қышқылмен түрлендірілгеннен кейінгі сорбентімен салыстырғанда әлдеқайда жоғары. Бұл NaOH ерітіндісімен түрлендірілген сорбент құрамының термиялық тұрақтылығының ұлғаюын көрсетеді. Сонымен қатар барлық теңдеулер бойынша есептелген реакцияның жылдамдық константаларының мәндері жақын екендігі көрсетілген. Одан әрі алынған сорбенттердің йод бойынша сорбциялық белсенділігі анықталды.



3-сурет. Сорбенттердің йод бойынша сорбциялық сыйымдылығының температураға тәуелділігі

Жоғарыдағы 3-суреттен натрий гидрототығымен түрлендірілген сорбенттің йод бойынша сыйымдылығы шамамен ~3 есе жоғары болатыны көрінеді. Карбонизациялау температурасы жоғарылаған сайын сорбциялық сыйымдылық сызықтық тәуелділік бойынша артады. Лигнин-целлюлозалы материалдарды натрий гидрототығымен өңдеу олардың ісінуіне әкеледі, ал бұл материалдардың ішкі бетінің артуына, полимерлену және кристалдық дәрежелерінің төмендеуіне, лигнин мен көмірсулар арасындағы құрылымдық байланыстардың бұзылуына әкеледі [11]. Натрий гидрототығы эфир топтарын карбоксилатты және спиртті топтарға ауыстыратын жақсы реагент болып табылады.

Әдебиеттер тізімі

- 1 Лупашку Т.Г. Синтез, исследование пористой структуры, адсорбционных свойств и применение новых косточковых активных углей / Т.Г. Лупашку, Р.И. Настас // Адсорбция, адсорбенты и адсорбционные процессы в нанопористых материалах. — М.: Граница, 2011. — 496 с.
- 2 ГОСТ 16483.7–71. Древесина. Методы определения влажности. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://vsegost.com/Catalog/42/4240.shtml>
- 3 ГОСТ 6382–2001. Топливо твердое минеральное. Методы определения выхода летучих веществ. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://vsegost.com/Catalog/63/6301.shtml>
- 4 ГОСТ 6217–74. Уголь древесный дробленый. Технические условия. П.4.4. «Метод определения сорбционной емкости по йоду». [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://vsegost.com/Catalog/17/17175.shtml>
- 5 Углеродные наноструктурированные материалы на основе растительного сырья / Под ред. проф. З.А. Мансурова. — Алматы: Қазақ ун-ті баспасы, 2010. — 301 с.
- 6 Кислицын А.Н. Пиролиз древесины: химизм, кинетика, продукты, новые процессы / А.Н. Кислицын. — М.: Лесн. пром-сть, 1990. — 312 с.
- 7 Дейнеко И.П. Химические превращения целлюлозы при пиролизе / И.П. Дейнеко // Изв. вузов. Лесной журнал. — 2004. — № 4. — С. 97–112.
- 8 Амерханова Ш.К. Изучение свойств активных углей, полученных из сухих шишек сосны обыкновенной / Ш.К. Амерханова, А.С. Уали, Р. Жаслан // Химия растительного сырья. — 2015. — № 1. — С. 285–289.
- 9 Пилоян Г.О. Термографический и термогравиметрический методы определения энергии активации процессов диссоциации / Г.О. Пилоян, О.С. Новикова // Журнал неорганической химии. — 1967. — Т. 12, № 3. — С. 602–604.
- 10 Третьяков Ю.Д. Введение в химию твердофазных материалов / Ю.Д. Третьяков, В.И. Путляев. — М.: Наука, 2006. — 400 с.
- 11 Min S.H. Improvement of cadmium ion removal by base treatment of juniper fiber / S.H. Min, J.S. Han, E.W. Shin, J.K. Park // Water Res. — 2004. — Vol. 38. — P. 1289–1295.

Ш.К. Амерханова, А.С. Уэли, Ф.Ж. Абилканова

Оценка термостойчивости сорбентов на основе модифицированных активных углей

В статье проведена оценка термостойчивости сорбентов на основе модифицированных активированных углей из хвойной древесины. Сорбенты получали путем карбонизации отходов хвойной древесины, модифицированной H_3PO_4 и $NaOH$, и водной обработки. Показано, что в процессе карбонизации образцов с добавками H_3PO_4 и $NaOH$ при температуре $600\text{ }^\circ\text{C}$ образуется пористый материал. Рассчитаны значения энергии активации по кинетическим данным термодеструкции по методу Пилюяна, показано, что термодеструкция происходит в диффузионном режиме. Также рассчитаны значения констант скорости твердофазных реакций по моделям Яндера, Гистлинга-Броунштейна, Журавлева и Кригера-Циглера.

Ключевые слова: модификатор, сорбент, термообработка, карбонизация, энергия активации, константа устойчивости, целлюлоза, температура.

Sh.K. Amerkhanova, A.S. Uali, F.Zh. Abilkanova

Evaluation of the thermal stability of sorbents based on modified active carbons

The evaluation the thermal stability of sorbents based on modified active carbons coals from coniferous wood has been carried out in this paper. Sorbents have been obtained by carbonization the wastes of coniferous wood modified with H_3PO_4 and $NaOH$ and water treatment. It is shown that the porous material was formed during the carbonization of samples with additions of H_3PO_4 and $NaOH$ at a temperature of $600\text{ }^\circ\text{C}$. The values of the activation energy were calculated from the kinetic data of thermal destruction by the Piloyan method, it was shown that the thermal destruction occurs in the diffusive regime. The values of the rate constants of solid-phase reactions by the models of Yander, Gistling-Brownstein, Zhuravlev and Krieger-Ziegler were also calculated.

Keywords: modifying agent, sorbent, thermal treatment, carbonization, energy of activation, stability constant, cellulose, temperature.

References

- 1 Lupashku, T.G., & Nastas, R.I. (2011). Sintez, issledovanie poristoї struktury, adsorbtsionnykh svoystv primeneniye novykh kostochkovykh aktivnykh uglei [Synthesis and study of the porous structure, adsorption properties of the active use of new stone coal] *Adsorbtsiia, adsorbenty i adsorbtsionnye protsessy v nanoporistykh materialakh — Adsorption, adsorbents and adsorption processes in nanoporous materials*. Moscow: Granica. [in Russian]
- 2 Drevesina. Metody opredeleniia vlazhnosti [Wood. Methods for determination of moisture]. *HOST 16483.7–71* Retrieved from: <http://vsegost.com/Catalog/42/4240.shtml> [in Russian].
- 3 Topливо tverdoe mineralnoe. Metody opredeleniia vykhoda letuchikh veshchestv [Solid mineral fuel. Methods for determining the release of volatile substances]. *HOST 6382–2001* Retrieved from: <http://vsegost.com/Catalog/63/6301.shtml> [in Russian].
- 4 Ugol drevesnyi droblennyi. Tekhnicheskie usloviia. P.4.4. «Metod opredeleniia sorbtcionnoi emkosti po iodu» [Charcoal crushed. Specifications. Section 4.4. «The method of determining the sorption capacity for iodine»]. *HOST 6217–74* Retrieved from: <http://vsegost.com/Catalog/17/17175.shtml> [in Russian].
- 5 Mansurov, Z.A. (Eds.) (2010). *Uglerodnye nanostukturirovannye materialy na osnove rastitel'nogo syria* [Carbon nano materials based on vegetable raw materials]. Almaty: Kazakh University publ. [in Russian].
- 6 Kislitsyn, A.N. (1990). *Piroliz drevesiny: khimizm, kinetika, produkty, novye protsessy* [Pyrolysis of wood: chemistry, kinetics, products, new processes]. Moscow: Lesnaia promyshlennost' [in Russian].
- 7 Deineko, I.P. (2004). Khimicheskie prevrashcheniia tsellyulozy pri pirolize [The chemical conversion of cellulose by pyrolysis] *Izvestiia vuzov. Lesnoi zhurnal — Proceedings of universities. Forest Journal*, 4, 97–112 [in Russian].
- 8 Amerkhanova, Sh.K., Uali, A.S., & Zhaslan, R. (2015). Izuchenie svoystv aktivnykh uglei, poluchennykh iz sukhikh shishek sosny obyknovnoi [Study of the properties of active coals obtained from dry cones of Scotch pine] *Khimiia rastitel'nogo syria — Chemistry of plant raw materials*, 1, 285–289 [in Russian].
- 9 Piloyan, G.O., & Novikova, O.S. (1967). Termograficheskii i termogravimetriceskii metody opredeleniia energii aktivatsii protsessov dussotatsii [Thermal and thermal gravimetric methods for the determination of the activation energy of dissociation processes] *Zhurnal neorganicheskoi khimii — Journal of Inorganic Chemistry*, 12(3), 602–604 [in Russian].
- 10 Tretiakov, Yu.D., & Putliaev, V.I. (2006). *Vvedenie v khimiiu tverdogofaznykh materialov* [Introduction to chemistry of solid phase materials], Moscow: Nauka [in Russian].
- 11 Min, S.H., Han, J.S., Shin, E.W., & Park, J.K. (2004). Improvement of cadmium ion removal by base treatment of juniper fiber. *Water Res.*, 38, 1289–1295.