

УДК 541.183

Плехова Е.Л.¹, Лесишина Ю.О.¹, Бурховецкий В.В.², Дмитрук А.Ф.¹.
(¹ДонНУЭТ им. Михаила Туган-Барановского, ²ДонФТИ НАН Украины)

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

Методами потенциометрического титрования и электроосмоса определены $pH_{ТНЗ}$, ζ -потенциал, плотность поверхностного заряда пористых углеродных материалов из растительного сырья. Установлено существенное влияние условий подготовки сырья на электрические характеристики поверхности получаемых пористых углеродных материалов.

Ключевые слова: пористые углеродные материалы, pH водной вытяжки, pH точки нулевого заряда, ζ потенциал.

Введение

В настоящее время пористые углеродные материалы играют важную роль в нанотехнологиях, электронной промышленности, металлургии, электрохимии, катализе, адсорбции и т.д. Большая часть способов применения углеродных материалов возникла именно из-за существования на их поверхности слоя химически связанных элементов. Концентрация и полярность поверхностных активных центров определяют самоорганизацию, химическую стойкость и реакционную способность углеродных материалов в адсорбционных и каталитических процессах.

Цель данной работы заключалась в исследовании электрических свойств пористых углеродных материалов из растительного сырья.

Экспериментальная часть

Пористые углеродные материалы (ПУМ) получали карбонизацией растительного сырья (опавшей листвы) при температуре 200°C в течение 30 минут, затем карбонизат охлаждали до комнатной температуры и выдерживали 50 раз при температуре 600°C в течение 15 минут в соответствии с [1] — образец обозначен как ПУМ_0.

Для сравнения по той же методике были получены ПУМ на основе растительного сырья, предварительно обработанного соляной кислотой — обозначен как ПУМ_(HCl) и образец, в качестве исходного сырья для которого использовали целлюлозу, — обозначен как ПУМ_Ц.

Содержание углерода, водорода и серы в ПУМ определяли газометрическим методом в быстром токе кислорода. Содержание кислорода косвенно вычисляли как разность между 100 и процентным содержанием других элементов, представляющих углеродный материал (С, Н, S и др.). Для сравнения элементный состав ПУМ также определяли методом рентгеновского энергодисперсионного анализа на сканирующем электронном микроскопе JSM-6490LV.

Зольность ПУМ определяли согласно [2].

Для расчета параметров пористой системы был использован метод БЭТ по аргону [3] в области изотермы, ограниченной диапазоном $(P/P_0)=0,05-0,20$.

Для характеристики пористой системы ПУМ использовали параметр $S_{\text{БЭТ}}$ ($\text{м}^2/\text{г}$) — величину удельной поверхности.

Концентрацию ионов водорода определяли потенциометрическим методом на иономере лабораторном И-160М. Величину рН водной вытяжки ПУМ устанавливали в соответствии с [4].

Значение рН-точки нулевого заряда ($\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$) углеродной поверхности ПУМ определяли согласно [5]. Величину адсорбции потенциалопределяющих ионов OH^- (Γ_{OH^-}) или H^+ (Γ_{H^+}), ($\text{моль}/\text{м}^2$), рассчитывали согласно формулам:

$$\Gamma_{\text{OH}^-} = \frac{c\Delta V}{mS_{\text{БЭТ}}}$$

или

$$\Gamma_{\text{H}^+} = \frac{c\Delta V}{mS_{\text{БЭТ}}},$$

где c — концентрация кислоты (щелочи), $\text{моль}/\text{л}$; $\Delta V = V_3 - V_{\text{эл}}$ — разность объемов HCl (или NaOH) при титровании раствора твердой фазы и раствора электролита, л ; m — масса навески твердой фазы, г ; $S_{\text{БЭТ}}$ — величина удельной поверхности пористого углеродного материала, $\text{м}^2/\text{г}$.

По полученным данным строили зависимости ($\Gamma_{\text{OH}^-} - \Gamma_{\text{H}^+}$) от рН.

$\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ устанавливали как значение рН, при котором адсорбционные кривые пересекались, т.е. $\Gamma_{\text{OH}^-} = \Gamma_{\text{H}^+}$.

Плотность поверхностного заряда σ_0 ($\text{мкКл}/\text{м}^2$) ПУМ рассчитывали по формуле:

$$\sigma_0 = F(\Gamma_{\text{H}^+} - \Gamma_{\text{OH}^-}),$$

где F — число Фарадея; $\Gamma_{\text{OH}^-}, \Gamma_{\text{H}^+}$ — адсорбция Гиббса OH^- , H^+ ионов соответственно, $\text{моль}/\text{м}^2$.

Определение электрокинетического потенциала (ζ -потенциала) ПУМ проводили методом электроосмоса, согласно [6]. Для измерения скорости движения жидкой фазы использовали прибор, представляющий собой Н-образную трубку с отсчетными капиллярами, в среднюю часть которой помещали диафрагму из исследуемого материала. Значение электрокинетического потенциала рассчитывали по формуле:

$$\zeta = \frac{\eta}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0} \cdot \frac{U_0^v}{I} k$$

где I — сила тока, А ; $U_0^v = \frac{V}{t}$ — объемная скорость движения дисперсионной

среды при электроосмосе, $\text{м}^3/\text{с}$; k — удельная электропроводность среды, $\text{Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$; η — вязкость дисперсионной среды, для водных суспензий $1 \cdot 10^{-3}$ $\text{Нс}/\text{м}^2$; ε — диэлектрическая проницаемость дисперсионной среды, для водных суспензий 81; ε_0 — электрическая константа, $8,85 \cdot 10^{-12}$ $\text{Ф}/\text{м}$.

Удельную электропроводность дисперсионной среды определяли по формуле:

$$k = k_{\text{KCl}} \cdot \frac{R_{\text{KCl}}}{R_x}$$

где R_{KCl} — сопротивление 0,01н раствора KCl, Ом; R_x — сопротивление отфильтрованной дисперсионной среды, Ом; k_{KCl} — удельная электропроводность 0,01н раствора KCl, Ом⁻¹м⁻¹.

Результаты и обсуждения

Результаты определения элементного анализа, зольности, pH водной вытяжки и величины удельной поверхности образцов ПУМ представлены в таблице 1.

Таблица 1. Характеристики образцов ПУМ

Образец	Зольность, %	pH водной вытяжки	Элементный анализ, %				S _{БЭТ} , м ² /г
			С	Н	S	О	
ПУМ_0	12,50	10,20	39,90 (35,83*)	1,60	0,40 (0,18*)	15,40 (42,44*)	174
ПУМ_(HCl)	6,00	6,70	63,40 (68,77*)	3,07	0,59 (0,17*)	22,24 (19,58*)	264
ПУМ_Ц	0,05	6,80	89,80 (86,60*)	1,93	0,68 (0,70*)	4,86 (9,55*)	294

* — результаты, полученные методом рентгеновского энергодисперсионного анализа

Из таблицы 1 видно, что, несмотря на одинаковый способ получения, ПУМ существенно отличаются между собой по содержанию углеродной и минеральной частей. Так, минимальное содержание углерода и максимальное содержание минеральных веществ характерно для ПУМ_0 (39,90%; 12,50%); предварительная обработка исходного сырья концентрированной соляной кислотой приводит к увеличению содержания углерода и, соответственно, уменьшению зольности (63,40%, 6,00%); образец ПУМ_Ц характеризуется наибольшим содержанием углерода и минимальным содержанием минеральных веществ (89,80%, 0,05%). Кроме того, с увеличением доли углерода в ПУМ, наблюдается рост величины удельной поверхности (от 174 до 294 м²/г).

Существенно отличаются величины pH водной вытяжки исследуемых образцов. Так, ПУМ_0 обуславливает щелочную реакцию водной вытяжки, а ПУМ_(HCl) и ПУМ_Ц — слабо кислую. Обычно величину pH водной вытяжки связывают с количеством хемисорбированного кислорода, входящего в состав поверхностных соединений кислого или основного характера, и лишь в небольшом количестве с наличием водорастворимых примесей, содержащихся в материале. К кислым поверхностным соединениям относят карбоксильные, фенольные и другие протогенные функциональные группы. В вопросе о структуре основных поверхностных соединений в настоящее время нет достаточной ясности. В качестве таких функциональных групп авторы [7] предлагают хинонные, бензпирановые или хроменовые структуры с локализацией положительного заряда на углероде или же на кислороде, а также структуры:



Содержание кислорода в ПУМ_0 достигает более 40%, в ПУМ_(НСI) — 19%, в ПУМ_Ц — 9%, хотя карбонизация всех образцов проводилась в отсутствие окисляющих газов и ПУМ контактировали с кислородом при комнатной температуре. В работе [8] было показано, что в интервале температур 0–100 °С химическая сорбция кислорода на активированных углях составляет всего 2–3%. Очевидно, обнаруженный кислород в большем своем количестве входит в состав минеральной части ПУМ.

Ранее нами [9] методом рентгенофазового анализа установлено, что основным минералом в ПУМ_0 является кальцит. Вероятно, при взаимодействии с водой кальцит образует на поверхности ПУМ_0 кислотные центры Льюиса и определяет щелочную реакцию водной вытяжки:



В ПУМ_(НСI) кальцит обнаружен не был, в ПУМ_Ц минеральных веществ практически не содержится, что, скорее всего, обуславливает слабо кислую реакцию водной вытяжки данных образцов.

Зависимости pH водной суспензии ПУМ от количества добавленного раствора хлорида натрия (pH=7,0) приведены на рисунке 1.

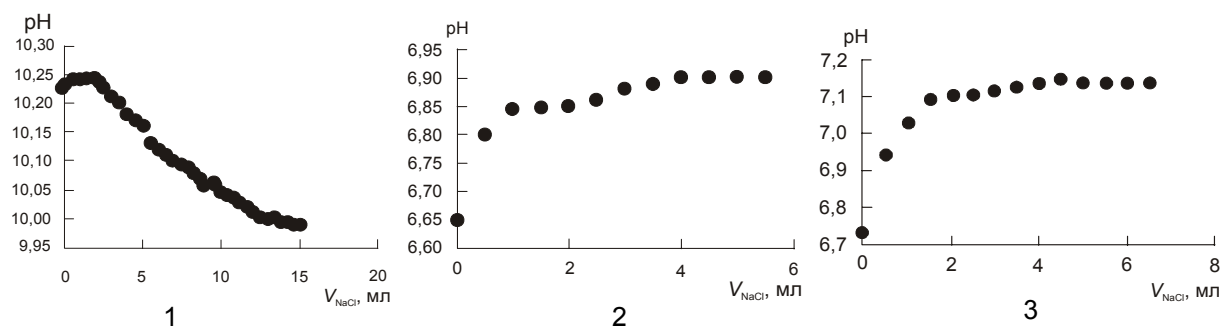
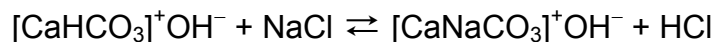


Рис. 1. Зависимость pH водных суспензий пористых углеродных материалов от количества добавленного NaCl: 1 – ПУМ_0; 2 – ПУМ_(НСI); 3 – ПУМ_Ц

Из рисунка видно, что при добавлении раствора NaCl к суспензии ПУМ_0 значение pH уменьшается. Можно предположить, что увеличение кислотности суспензии может быть связано с протеканием следующей реакции:



При добавлении раствора NaCl к суспензиям ПУМ_(НСI) и ПУМ_Ц наблюдается противоположное явление – значение pH среды суспензий увеличивается. Изменение значения pH происходит в пределах 0,2–0,3.

Важной характеристикой углеродной поверхности является точка нулевого заряда (ТНЗ). ТНЗ соответствует значению pH, при котором величины адсорбции потенциалопределяющих ионов Γ_{OH^-} и Γ_{H^+} , составляющих внутреннюю обкладку двойного электрического слоя, равны.

Избыточная адсорбция потенциалопределяющих ионов на поверхности ПУМ как функция pH и ионной силы в растворах индифферентного электролита KCl представлена на рисунке 2.

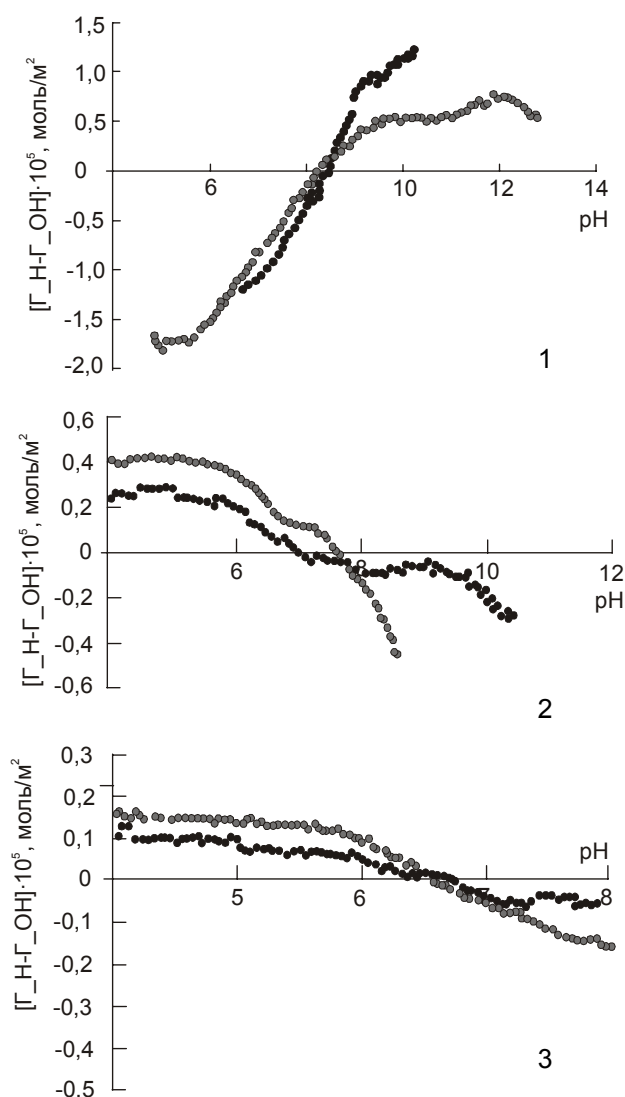


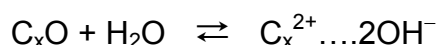
Рис. 2. Зависимости избыточной адсорбции потенциалопределяющих ионов на поверхности ПУМ от pH и ионной силы в растворах индифферентного электролита KCl: 1 – 0,001 моль/л; 2 – 0,1 моль/л, T=298K (красная 0,001, черная 0,1)

заряд поверхности ПУМ_Ц практически равен нулю.

Таблица 2. Значения плотности поверхностного заряда ПУМ, величины ζ-потенциала и pH точки нулевого заряда

Образец	σ, Кл/м ² при pH = pH водной вытяжки		ζ, мВ	pH _{ТНЗ}
	C _{KCl} , 0,001M	C _{KCl} , 0,1M		
ПУМ_0	0,48	1,00	7,53	8,5
ПУМ_(HCl)	0,1	0,15	33,48	7,5
ПУМ_Ц	0	-0,01	8,22	6,5

Согласно [8] положительный заряд углеродной поверхности может быть связан с тем, что в водных растворах хемисорбированный кислород ионизируется по схеме:



pH_{ТНЗ} ПУМ_0 составляет 8,5; ПУМ_(HCl) — 7,5; ПУМ_Ц — 6,5. Величина pH_{ТНЗ} ПУМ_0 на 2 единицы меньше значения pH водной вытяжки данного образца. Для образца ПУМ_(HCl) величина pH_{ТНЗ} на единицу выше pH водной вытяжки. Для ПУМ_Ц значения этих величин практически равны. Соответственно, с уменьшением зольности, ТНЗ смещается в кислую область, при этом разница между значением pH_{ТНЗ} и pH водной вытяжки уменьшается.

Значения плотности поверхностного заряда ПУМ и величины ζ-потенциала приведены в таблице 2.

На рисунке 3 показано влияние pH на плотность поверхностного заряда ПУМ при разных концентрациях раствора KCl. Видно, что с ростом pH раствора величина плотности поверхностного заряда ПУМ_0 и ПУМ_Ц увеличивается, а ПУМ_(HCl) — уменьшается. Возможно, между содержанием минеральных веществ в ПУМ и величиной заряда поверхности имеет место зависимость — снижение зольности образца приводит к уменьшению величины заряда поверхности.

При pH водной вытяжки поверхности ПУМ_0 и ПУМ_(HCl) заряжены положительно, тогда как

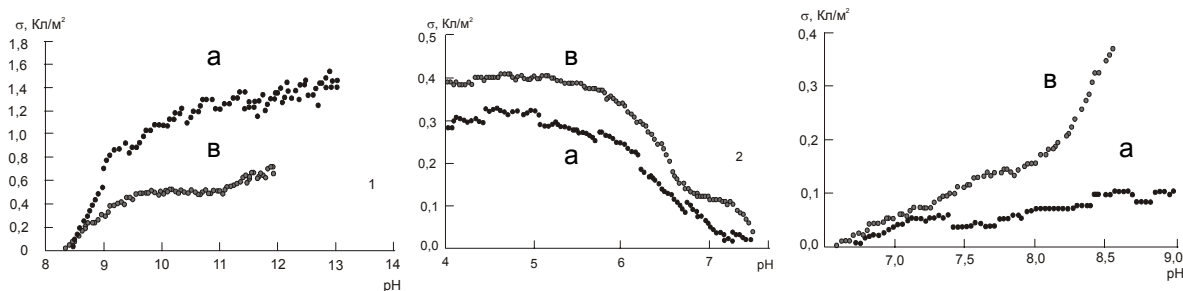
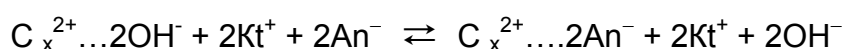


Рис. 3. Влияние pH на плотность поверхностного заряда частиц: 1 — ПУМ_0; 2 — ПУМ_(HCl); 3 — ПУМ_Ц при разных концентрациях раствора KCl (моль/л) а — 0,1; в — 0,001

Тогда, при контакте углеродной поверхности с раствором электролита возможен обмен ионов гидроксила на анионы:



где $C_x^{2+} \dots 2OH^-$ обозначает положительно заряженную поверхность ПУМ, с ионами гидроксила в двойном электрическом слое. Данная схема хорошо описывает поведение ПУМ_(HCl) и ПУМ_Ц при добавлении раствора KCl.

Из таблицы 2 также видно, что наибольшим значением ζ -потенциала обладает ПУМ_(HCl). Такое значение ζ -потенциала свидетельствует о том, что толщина ДЭС в водной суспензии ПУМ_(HCl) больше, чем в ПУМ_0 и ПУМ_Ц. При проведении электроосмоса наблюдалось движение жидкой фазы к положительно заряженному электроду. Следовательно, диффузный слой ДЭС заряжен отрицательно, а поверхность всех образцов ПУМ при значении pH раствора, равном pH водной вытяжки, заряжена положительно, что хорошо согласуется с вышесказанным.

Выводы

Таким образом, в ходе проведенных исследований были оценены электрические свойства поверхности ПУМ на основе растительного сырья, полученных при одинаковых условиях, но различающихся по содержанию углеродной и минеральной частей. Установлено, что с уменьшением минеральной части в ПУМ плотность поверхностного заряда снижается на 2 порядка. Предварительная обработка исходного сырья соляной кислотой приводит к увеличению толщины ДЭС. Высокое содержание минеральной части в ПУМ_0 обуславливает появление Льюисовских кислотных центров поверхности в водной среде и определяет щелочную реакцию водной вытяжки.

Литература

1. Zhenhui Kang et al 2005 Nanotechnology 16. — P. 1192–1195.
2. Химический анализ лекарственных растений / Под ред. Н.И. Гринкевича. — М.: Высшая школа, 1983. — 176 с.
3. Окисление и самовозгорание твердого топлива / Под ред. В.А. Сапунова. — К.: Наукова думка, 1994. — 264 с.
4. Хармут Кинле, Эрих Бадер Активные угли и их промышленное применение.
5. Шабанова Н.А., Попов В.В., Саркисов П.Д. Химия и технология нанодисперсных оксидов. — М.: ИКЦ «Академкнига», 2006. — 309 с.: ил.
6. Малышева Ж.Н., Навроцкий А.В. Практикум по дисциплине «Поверхностные явления и дисперсные системы»: Учеб.пособие/ Волгоград. гос. техн. ун-т. — Волгоград, 1999. — 135 с.
7. Бозм Х.П. Химическая идентификация поверхностных групп / Катализ. Стереохимия и механизм органических реакций. — М.: Мир, 1968. — С. 186–288.

8. Тарковская И.А. Окисленный уголь. — К: Наук.думка, 1981. — 200 с.
9. Медведева Е.Л., Лесишина Ю.О., Дмитрук А.Ф., Симонова В.В., Каменев В.И. Минералогический состав пористых углеродных материалов на основе опавшей листвы // Наукові праці ДонНТУ. Серія: Хімія і хімічна технологія, 2008. — Випуск 137(11). — С. 130–132.

© Плехова Е.Л., Лесишина Ю.О., Бурховецкий В.В., Дмитрук А.Ф., 2010

Поступила в редакцию 11.12.2009 г.

УДК 66.074:547

**Куковинец Е.В., Калиниченко В.П., Ярым-Агаев Н.Л., Афанасенко Л.Д.,
Кац Г.Е. (ДонНТУ)**

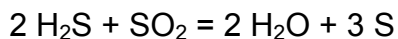
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА УЛАВЛИВАНИЯ ДИОКСИДА СЕРЫ ИЗ ХВОСТОВЫХ ГАЗОВ ЖИДКИМ ПОГЛОТИТЕЛЕМ

С использованием динамической модификации весового метода исследована растворимость SO₂ в N-метилпирролидоне (НМП) и его водных растворах при 20 °С и 40 °С в интервале давлений SO₂ в газовой фазе от 1000 Па до 3000 Па. Рассчитаны постоянные Генри для исследованных систем. Сделаны выводы о влиянии присутствия воды на поглощательную способность (НМП) по кислым компонентам и его возможности использования в процессах осушки газовых сред.

Ключевые слова: равновесие, абсорбент, растворимость, поглощательная способность, диоксид серы, N-метилпирролидон.

Одной из задач обессеривания сбрасываемых в атмосферу хвостовых или дымовых промышленных газов с низким содержанием сернистых соединений, протекающего в жидком растворе, является поиск растворителей, не вступающих в химическое взаимодействие с кислыми компонентами и, вместе с тем, обладающих значительной поглощательной ёмкостью по этим компонентам.

Одним из таких перспективным органических растворителей, обладающих свойствами физически абсорбирующего поглотителя, является N-метилпирролидон (НМП). НМП является хорошим поглотителем H₂S, CO₂, меркаптанов [1], и, как показано ранее [2], может быть использован для селективного удаления кислых компонентов из различных сред. Кроме того, в литературе описаны попытки проведения окислительно-восстановительной реакции:



в смешанном растворителе, содержащем в качестве одного из компонентов N-метилпирролидон.

В связи с этим возник вопрос об исследовании возможности использования N-метилпирролидона для совместного улавливания SO₂ и H₂S из хвостовых газов так, чтобы SO₂ и H₂S с заметной скоростью в жидкой среде взаимодействовали друг с другом, а избыточные количества вещества физически абсорбировались N-метилпирролидоном.

Этот вопрос потребовал специальной экспериментальной проработки в связи с тем, что такие исследования с получением обнадеживающих