

З.А. Мансуров, Е.О. Досжанов, P. Lodewyckx,
L.F. Velasco, Y. Boutillara, С. Азат

**СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ
УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ
ДЛЯ ОЧИСТКИ
ОТ ТОКСИЧНЫХ ГАЗОВ**

Монография



Алматы
2022

УДК 661.1
ББК 24.239:31.35
С 38

*Рекомендовано к изданию Ученым советом
факультета химии и химической технологии
КазНУ имени аль-Фараби
(Протокол №11 от 30.06. 2022 г.)*

Рецензенты:

Зав.лабораторией Синтеза углеродных наноматериалов и пламени
Института проблем горения, д.х.н., профессор **Н.Г. Приходько**
Зав.кафедрой Химической физики и материаловедения,
к.х.н., доцент **М.И. Тулепов**

Синтез и применение углеродных материалов для
очистки от токсичных газов: монография / З.А. Мансуров,
Е.О. Досжанов, Р. Lodewyckx, L.F. Velasco, Y. Boutillara,
С. Азат. – Алматы: Дарын, 2022. – 223 с.

ISBN 978-601-80921-9-0

В книге представлены результаты синтеза на основе углеродных материалов для защиты от широкого спектра токсичных химических веществ. Активированные образцы имеют мезопористость, подтвержденную соответствующими изотермами низкотемпературной адсорбции газов. Обсуждаются результаты исследования времени проскока для паров неорганических и органических веществ. Особое внимание уделено пропитке активированных углей ионами металлов, которые являются наиболее подходящими для получения универсального сорбента.

Данная монография рассматривает актуальные проблемы синтеза и применение углеродных материалов для разделение и очистки смесей токсичных газов, охраны окружающей среды.

Монография рассчитана на научных сотрудников, PhD докторантов и студентов.

УДК 661.1
ББК 24.239:31.35

ISBN 978-601-80921-9-0

© Коллектив авторов, 2022
© ТОО «Дарын баспасы», 2022

ПРЕДИСЛОВИЕ

Настоящая монография основана на результатах многолетних исследований очистки токсичных газов, выполненных по проектам Министерства образования и науки Республики Казахстан в 2014-2020 гг. и Международного совместного проекта НАТО G5636 SPS “Валоризация отходов биомассы в высокоэффективные материалы для защиты от CRBN”, который направлен на исследование сорбционных свойств активированных углей для очистки от токсичных газов в сотрудничестве с профессорами Leticia Velasco и Peter Lodewyckx из Королевской военной академии (Бельгия).

Монография состоит из 6 глав и заключения. Первые три главы посвящены теоретическим аспектам и обзору литературы, связанной с очисткой токсичных газов углеродными сорбентами, описанными выше модулями. Последние три главы посвящены экспериментальным данным и их интерпретации относительно трех направлений, на улучшение характеристик активированного угля и понимание его поведения.

В первой главе объясняются различные аспекты адсорбции, включая различные взаимодействия, участвующие в процессе адсорбции. Рассмотрены краткое описание наиболее распространенных адсорбентов и их применения. В последней части главы дается обзор теорий и моделей, описывающих явления адсорбции в случае чистой и многокомпонентной адсорбции.

Вторая глава, посвящена активированным углям, начинается с хронологии использования этого материала и описания его свойств. Затем объясняются различные процессы синтеза активированных углей, а также возможные изменения, внесенные в их структуру и химический состав поверхности, чтобы адаптировать их для более конкретных применений. Наконец, описаны несколько процедур регенерации активированных углей.

Третья глава посвящена различным средствам защиты от токсичных агентов с использованием активированного угля.

Приведена классификация токсичных агентов, включая некоторое объяснение их ядовитого действия. Кроме того, приводится эволюция применения боевых отравляющих веществ. Объясняются различные средства защиты от всех этих химических веществ с помощью активированных углей. Приведены некоторые механизмы реакции, включая пропитанные активированные угли.

Четвертая глава посвящена старению и стабильности активированных углей. Для этой цели были использованы шесть различных коммерческих углей, включая пропитанный активированный уголь и активированный уголь углеродного волокна, с различными функциональными свойствами.

В пятой главе рассматривается адсорбция бинарных смесей органических паров на активированных углях. Адсорбция на коммерческом активированном угле (Norit R1) двух смесей органических паров, состоящих из 1,2-дихлорэтана/н-гептана и 1,2-дихлорэтана/циклогексана, изучается с помощью тестов на проскок на угольном фильтре. Рассмотрены несколько серий тестов путем изменения условий работы, таких как поток воздуха и концентрация каждого соединения в смеси. В исследовании рассматриваются как качественные, так и количественные аспекты. Рассмотрена полуэмпирическая модель, основанная на уравнении Уилера-Джонаса для времени проскока токсичных газов. Модель требует некоторых физических свойств чистых соединений, составляющих смесь, таких как плотность жидкости и концентрация насыщенных паров. Она также требует некоторых текстурных свойств используемого активированного угля такие как объем микропор и средний размер частиц. Достоверность предложенной модели была проверена путем ее применения на другом коммерческом угле (BPL), использованном для адсорбции двух смесей, состоящих из 1,2-дихлорэтана/н-гептана и циклогексана/н-гептана.

Четыре пористых текстильных изделия с активированным углем были оценены от паров 2-хлорэтилэтилсульфида, боевого химического вещества горчичный газ. В отличие от других результатов, представленных в литературе, наши эксперименты проводились в паровой фазе в окружающем воздухе, и эти условия напоминают условия потенциальных применений

боевых отравляющих веществ. Полученные результаты показали, что пористые углеродные ткани могут выступать не только в качестве высокочемких адсорбентов токсичных паров, но и в качестве катализаторов их разложения.

Шестая глава посвящена пропитке металлов на активированных углях. Для этого были использованы два различных подхода. Первый был направлен на исследование метода пропитки медью, основанного на пропитке *in situ*. Целью этого метода является включение меди в активированный уголь во время его производства, в отличие от традиционных методов, когда пропитка осуществляется на предварительно подготовленном активированном угле. Для достижения этой цели тестируется пропитка с использованием $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ во время процесса активации в сочетании с ZnCl_2 . В качестве альтернативы была также исследована пропитка с использованием CuCl_2 в качестве как активирующего, так и пропитывающего агента. Полученные материалы были охарактеризованы методами определения характеристик пористых материалов, включая изотермы сорбции азота, диоксида углерода и воды, сканирующую электронную микроскопию в сочетании с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией (EDX), рентгеновской дифракцией (XRD), индуктивно связанной плазмой (ICP) и термогравиметрическим анализом. После этого они были протестированы путем проведения экспериментов на проскок H_2S и SO_2 .

Второй подход к пропитке, направленный на загрузку меди и молибдена на синтезированный активированный уголь с использованием традиционного метода последующей пропитки. Полученный углеродный материал путем химической активации оливковых косточек затем пропитывают различными растворами, содержащими медь и молибден, изучая влияние различных условий приготовления: время контакта и температуру пропитывающего раствора, температуру и продолжительность сушки после пропитки. Полученные пропитанные образцы тестируют на HCN и H_2S в условиях фильтра типа В2. Наиболее эффективный образец также был протестирован на SO_2 и NH_3 . Затем образцы были охарактеризованы с помощью изотерм сорбции азота, диоксида углерода и воды, для выяснения механизмы реакции.

ВВЕДЕНИЕ

Данная монография посвящена улучшению и эффективному использованию характеристик активированных углей. Это было установлено с трех различных аспектов: старение активированных углей, их применение для адсорбции бинарных органических паровых смесей и их адсорбция высоколетучих газов/паров после их пропитки металлом.

Исследование выдержки в течение 22 месяцев было основано на наблюдении за эволюцией текстурных и функциональных свойств нескольких активированных углей, включая самодельный, приготовленный путем химической активации $ZnCl_2$ косточек оливок. Образцы подвергались воздействию постоянной температуры и относительной влажности ($T=40^\circ C$, $RH=80\%$). Результаты показали, что как текстурные характеристики, так и химический состав поверхности углерода претерпели изменения. В то время как количество кислородных функциональных групп увеличивалось, пористые свойства постоянно уменьшались с течением времени. Устойчивость к старению различных углеродов была разной.

Адсорбция бинарных смесей органических паров проводилась путем экспериментов по проскоку на коммерческих активированных углях; с использованием смесей различного состава и варьированием нескольких рабочих условий. Результаты показали, что поток воздуха и концентрация паров на входе оказывают большое влияние на время проскока более летучего соединения и на продолжительность свертывания. Наблюдения, зарегистрированные в ходе различных испытаний, позволили предложить упрощенную полуэмпирическую модель для прогнозирования времени проскока более летучего соединения в смеси. Эта модель основана на уравнении Уилера-Джонаса и принципе исключения объема.

Процесс пропитки проводился с использованием двух различных подходов на активированных углях, приготовленных из оливковых косточек, скорлупы грецкого ореха и рисовой шелухи. Во-первых, был предложен новый метод, состоящий из

пропитки во время подготовки угля и названный пропиткой *in situ*. Этот метод осуществляется в один этап. Этот метод показал, что загрузка меди во время синтеза активированного угля возможна при использовании CuCl_2 в качестве как активирующего, так и пропитывающего агента. Полученные пропитанные угли показали свою эффективность против H_2S и SO_2 . Это исследование также позволило предложить механизмы адсорбции этих двух газов. Другой подход к пропитке был использован для приготовления импрегнированных медью и молибденом активированных углей с помощью процесса постимпрегнации, основанного на пропитке самодельного активированного угля. Было изучено влияние нескольких параметров условий приготовления на эффективность полученных материалов против H_2S , HCN , SO_2 и NH_3 . Сравнение различных результатов свидетельствует о важности количества загруженных металлов и их дисперсии в порах активированных углей.

Активированный уголь – один из самых известных и наиболее часто используемых адсорбентов в мире, как научным сообществом, так и в повседневной жизни остальным населением. Этот универсальный материал известен своей эффективностью для фильтрации воды, адсорбции пахучих паров и медицинского применения еще со времен древнеегипетской, шумерской и греческой цивилизаций. С тех пор широкое применение активированного угля расширилось, и действительно, помимо «старых» применений, активированный уголь сегодня используется в других областях, включая катализ или перспективные энергетические и экологические применения, такие как батареи и накопители энергии.

Несмотря на рост цеолитов и других новейших материалов, таких как металлоорганические каркасы (MOFs), производство и потребление активированного угля продолжают расти. Согласно отчету глобальной отраслевой аналитической корпорации, ожидается, что мировой рынок активированного угля достигнет 2,78 млн. тонн.

Активированный уголь – простой и сложный материал. Во первых, его легко получить, а во вторых, несмотря на его существование с древних времен, все механизмы, происходящие при его производстве, и те, которые задействованы при его

использовании, до сих пор понятны лишь частично. Поэтому в настоящее время по-прежнему публикуется множество исследований, посвященных активированному углю, направленных на получение лучшего представления об этом материале и улучшение его характеристик в различных областях применения.

Важная адсорбционная способность активированных углей и их универсальность обусловлены их особыми свойствами. Это аморфные пористые материалы с большим объемом пор и широким распределением размеров, что позволяет взаимодействовать с различными соединениями, имеющими различные диапазоны размеров молекул. Характеристики активированного угля известны как текстурные свойства, они выражаются площадью поверхности, объемом пор и распределением пор по размерам.

В дополнение к этой хорошо развитой пористости активированный уголь проявляет химические свойства, обусловленные присутствием на его поверхности атомов, отличных от углерода и водорода, называемых гетероатомами, таких как кислород или азот. Эти атомы, происходящие в основном из сырья активированного угля, образуют функциональные группы, отвечающие за химический характер активированного угля, который выражается в рН и гидрофильных, гидрофобных, кислотных и основных свойствах, которые перегруппированы в функциональные свойства активированного угля.

Все эти свойства (текстурные и функциональные) необходимы для адсорбции всех типов соединений как в жидкой, так и в газообразной фазе. Однако их недостаточно, когда речь идет об адсорбции высоколетучих паров/газов, таких как H_2S , SO_2 или HCN . Поэтому в этом случае необходимы дополнительные элементы (обычно оксиды металлов) на поверхности активированного угля, которые сделают его реакционноспособным по отношению к этим соединениям. Оксиды металлов включаются в процесс пропитки. Оценка эффективности активированных углей достигается несколькими методами, каждый из которых направлен на оценку свойств, способных повлиять на их эффективность для конкретного применения. Для этой цели к данному материалу применимы модели, описывающие явления адсорбции, включая теории и модели адсорбции чистых

соединений и смесей. Действительно, последний случай является существенным, поскольку известно, что в большинстве реальных условий адсорбентами являются смеси, а не чистые соединения. Благодаря всем этим многообещающим свойствам активированный уголь занял очень важное место в области защиты от токсичных молекул. Действительно, он является одним из основных элементов средств защиты, то есть для защиты тела в полупроницаемой одежде или для защиты органов дыхания в противогазах. На самом деле, помимо защиты глаз и лица, противогазы в основном состоят из слоя активированного угля, обеспечивающего пригодный для дыхания воздух, свободный от токсичных веществ.

Использование активированного угля в противогазах восходит к Первой мировой войне, во время которой было произведено и испытано множество токсичных паров/газов, приведших к тысячам жертв, таких как сернистый иприт, фосген или хлор, которые классифицируются как химическое оружие. Хотя это химическое оружие запрещено обычным международным правом, Женевским протоколом 1925 года и Конвенцией о химическом оружии (КХО) 1997 года, запрещающей производство, накопление и развертывание химического оружия. Помимо этого, постоянно существует опасность случайного воздействия других газов, обычно используемых в промышленности, таких как H_2S или HCN . Поэтому использование и совершенствование средств защиты по-прежнему имеет большое значение.

Как уже упоминалось ранее, эффективность активированных углей напрямую зависит от их текстурных и функциональных свойств. Соответственно, очень важно сохранить эти свойства, чтобы адсорбент оставался эффективным для применения, для которого он был приготовлен. В литературе упоминается влияние условий хранения на металлические импрегнированные угли и увеличение количества поверхностных групп. В этом отношении исследование стабильности текстурных и функциональных характеристик с течением времени при хранении представляло бы большой интерес, зная, что миллионы килограммов активированного угля производятся и хранятся ежегодно.

С другой стороны, большое количество производимого угля предназначено для разделения газов и адсорбции смесей. Прогнозирование адсорбционной способности активированного угля для смесей необходимо для своевременной замены и обновления израсходованного угля. В литературе имеется несколько моделей, разработанных для этой цели. Однако большинство из них требуют определения чистой изотермы для каждого компонента и относительно сложны (несколько параметров) в случае реальных смесей органических паров. Поэтому внедрение упрощенной модели, способной легко предсказать окончание срока службы углей, предназначенных для многокомпонентной адсорбции, зная только физические свойства паров и текстурные свойства активированного угля, было бы очень полезным.

Кроме того, как указывалось ранее, углерод также предназначен для адсорбции неорганических паров/газов, что обычно требует пропитки адсорбента металлом. Несколько комбинаций пропитанных металлов показали свою эффективность против неорганических газов. Среди них комбинация меди, хрома и серебра продемонстрировала очень хорошие характеристики. Тем не менее, использование хрома больше невозможно из-за его острого отравления людьми и дикой природой. Следовательно, были предприняты обширные попытки поиска альтернатив, что привело к созданию комбинации, состоящей из меди и молибдена, которая показала интересные характеристики в отношении неорганических токсичных газов.

Хотя процесс пропитки используется уже несколько лет, он остается довольно сложным, помимо того факта, что в литературе имеется скудная информация об условиях получения пропитанных углей; поскольку большинство исследований, посвященных пропитанным активированным углям, часто являются военной или коммерческой тайной.

Глава 1

АДСОРБЦИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ

1.1 Определения

Термин «адсорбция» был предложен д-ром Буа-Реймоном, но введен в литературу Кайзером [1]. Он относится к экзотермическому явлению, состоящему в прилипании молекул, называемых адсорбатом (газом или жидкостью), к поверхности твердого тела, называемого адсорбентом (сорбентом).

Это происходит в принципе при любой температуре и давлении и для всех известных на сегодняшний день химических видов. Адсорбированные молекулы могут покинуть свое место на поверхности твердого тела и вернуться в газообразную фазу. Это явление называется десорбцией. В микроскопических масштабах можно наблюдать динамическое равновесие между количеством адсорбированных и десорбированных молекул. Такая ситуация называется адсорбционным равновесием. Если эти молекулярные потоки к поверхности и от поверхности не совпадают, мы имеем либо процесс адсорбции, либо процесс десорбции.

На рисунке 1.1 представлена молекулярная ситуация адсорбционной системы, состоящей из двух компонентов – сорбирующего газа, где: а) адсорбент: газ или жидкость, молекулы которых взаимодействуют с поверхностными атомами твердой фазы; б) адсорбент: твердая фаза с внешней и внутренней поверхностями, подвергающимися воздействию молекул газовой или жидкой фазы; в) адсорбат: набор молекул, адсорбируемых на поверхности твердого тела [2].

Вследствие сложности взаимодействия адсорбированных молекул с атомами и молекулами сорбента и друг с другом, в процессе адсорбции можно ожидать разнообразные явления. В зависимости от силы и характера взаимодействий, происходящих между поверхностью адсорбента и адсорбатом, различают физисорбцию, хемосорбцию и физико-химическую адсорбцию [2].

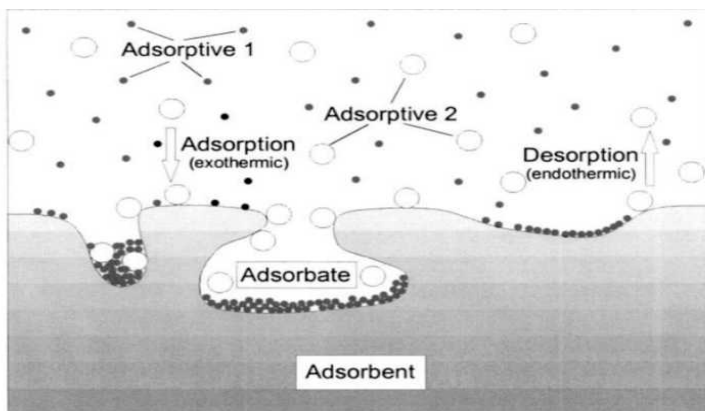


Рисунок 1.1: Адсорбционная система, состоящая из двухкомпонентного сорбционного газа [2]

Физико-химическое явление адсорбции характеризуется слабым взаимодействием адсорбированных молекул и атомов или молекул сорбента. Однако в силу каталитических свойств поверхности сорбента между молекулами адсорбата могут возникать либо диссоциации, либо достаточно прочные ассоциации.

1.1.1 Физическая адсорбция

В целом это обратимое явление. Взаимодействия между адсорбируемыми молекулами и поверхностью относительно слабые и определенно не являются ковалентными или ионными. Молекулы слабо связаны, часто Ван-дер-Ваальсовыми или дисперсионными силами из-за индуцированных диполь-дипольных взаимодействий [2; 3]. Этот тип адсорбции не зависит от электронных свойств жидкости и поверхности. Могут образовываться несколько слоев, которые имеют одинаковые теплоты адсорбции. Физисорбция преобладает при низких или комнатных температурах, как правило, ниже 150°C , и характеризуется относительно низкой энергией адсорбции от нескольких кДж/моль до нескольких десятков кДж/моль [1; 4].

1.1.2 Химическая адсорбция

При этом типе адсорбции адсорбированные молекулы прочно связаны с поверхностью адсорбента и подвергаются химическим реакциям [2]. При этом происходит перенос электронов между определенными участками поверхности и адсорбируемыми молекулами, образуя прочные локализованные связи в активных центрах на сорбенте. Он характеризуется высокой энергией адсорбции и адсорбцией одного монослоя [4], хотя за ним могут следовать дополнительные слои физически адсорбированных молекул [5]. В таблице 1.1 приведены различия между этими двумя процессами.

Таблица 1.1: Сравнение физической и химической адсорбции [2; 4]

покрытие	Физическая адсорбция	Химическая адсорбция
	моно или многослойный	монослой
природа адсорбции	недиссоциативный и реверсивный	часто диссоциативный, может быть необратимым
специфичность к адсорбции сайты	неспецифический	конкретный
диапазон температур	рядом или ниже точка конденсации газа	неограниченный
поглощение(в пределах растущего температура)	уменьшает	увеличивается (обычно)
*адсорбционная энтальпия (кДж моль ⁻¹)	5-40	40-800
кинетика адсорбции	быстрый	очень изменчивый, часто медленный
десорбция	легко за счет сокращения давление или повышенная температура	сложность – высота температуры необходима для разрушения связей
десорбированные виды	адсорбат неизменен	адсорбат может изменяться
<p>(*) Значение 40 является лишь ориентировочным. На самом деле, на практике иногда трудно разделить эти два режима адсорбции, поэтому не существует реального разграничения, а есть непрерывная эволюция энергии адсорбции. Примером может служить адсорбция воды на цеолитах, которая происходит путем физической адсорбции; тем не менее, энергия адсорбции составляет около 70 кДж/моль.</p>		

1.2 Адсорбенты

Одним из важных параметров при выборе адсорбента является распределение пор по размерам. ИЮПАК (Международный союз теоретической и прикладной химии) классифицирует поры как макропоры для ширины пор более 50 нм, мезопоры для диапазона пор от 2 до 50 нм и микропоры для пор в диапазоне менее 2 нм (рисунок 1.2). Кроме того, микропоры классифицируются на ультрамикропоры (ширина пор $< 0,7$ нм) и супермикропоры (ширина пор от 0,7 до 2 нм) [6; 7]. Микропоры в основном способствуют увеличению площади поверхности, в то время как мезопоры и макропоры являются каналами для микропор.

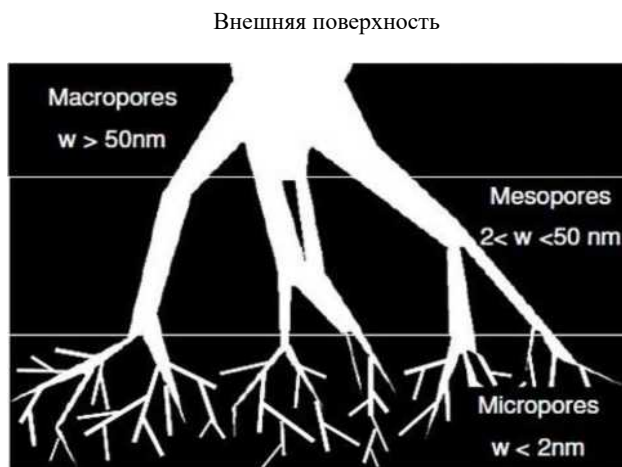


Рисунок 1.2: Схематическое изображение сети пор адсорбента [8]

Этап создания добавленной стоимости в перерабатывающей промышленности часто заключается в разделении и очистке продуктов. Адсорбционные технологии играют важную роль на этом этапе. Кроме того, адсорбция важна для удаления нежелательных компонентов, например, из воды или воздушных потоков. Существует множество материалов, как природных, так и синтетических, обладающих сорбционной способностью.

Наиболее важными коммерческими адсорбентами являются активированный уголь (этому адсорбенту посвящена глава 2), молекулярные сита/цеолиты, силикагель, активированный глинозем и металлоорганические каркасы (MOFs). Применение этих адсорбентов зависит от их особых сорбционных свойств [9].

Коммерческие адсорбенты для обработки воды и воздушных потоков должны отвечать следующим требованиям [10]:

- высокая пористость и большая площадь поверхности;
- высокая эффективность адсорбции в широком диапазоне концентраций адсорбата;
- хороший баланс между макропорами (для быстрого внутреннего переноса) и микропорами (для большой внутренней поверхности);
- на термическую стабильность не влияет циклическая регенерация;
- механическая целостность при обращении;
- низкий перепад давления над адсорбированным слоем;
- гидрофобная химическая структура (для обработки влажных газов или воды), если только адсорбент не будет использоваться в качестве влагопоглотителя;
- низкая стоимость приобретения и последующей утилизации адсорбентов.

В следующих разделах приведены некоторые характеристики наиболее используемых коммерческих адсорбентов (характеристики активированного угля будут подробно описаны в главе 2).

1.2.1 Цеолиты

Также называемые молекулярными ситами, их можно найти в природе или изготовить синтетически. Они представляют собой кристаллический силикат с общей химической формулой $Me_{2/n} Al_2O_3 \cdot x SiO_2 \cdot y H_2O$ (n =валентность), содержащий оксиды щелочных или щелочноземельных металлов (Na, K, Ca) и характеризующийся регулярной структурой пор с их размерами в диапазоне размеров молекулы. Изменяя соотношение Si и Al (≥ 1), можно варьировать отрицательный заряд каркаса цеолитов.

Поскольку каждый атом Al вносит один отрицательный заряд, он должен быть уравновешен обмениваемыми катионами.

Молекулярные сита со специфическими адсорбционными свойствами могут быть получены путем ионного обмена или химической обработки. Для активации обычно требуется температура не менее 300°C, проводимая в условиях полного вакуума или инертного продувочного газа.

Разделение на молекулярных ситах может быть основано на размере и форме молекул из-за малого размера пор в ситах, обычно менее 1 нм, и их узкого распределения по размерам пор. Разделение может также происходить за счет специфических взаимодействий между газами и материалом, как, например, в случае разделения N₂/O₂ на цеолите Li LTX (рацион Al/Si = 1), где количество и природа катионов играют главную роль в процессе разделения.

Высокая термическая и химическая стабильность делает цеолиты идеальными материалами для высокотемпературных применений, таких как каталитические мембранные реакторы [10].

1.2.2 Силикагель

При подкислении силикатного раствора, такого как силикат натрия, образуется гель полимерной коллоидной салициловой кислоты в виде агломерата микрочастиц. Термин «гель» просто отражает условия, в которых находится материал на этапе приготовления. При нагревании геля вода выводится, оставляя твердую, стеклообразную структуру с пустотами между микрочастицами, эквивалентными среднему диаметру пор около 3 нм и внутренней поверхностью от 250 до 900 м²/г в зависимости от условий приготовления. Иногда в процессе производства добавляют краситель, чтобы гель менял цвет по мере насыщения.

Этот адсорбент используется в большинстве отраслей промышленности для сорбции полярных соединений, в частности, для удаления воды благодаря своей сильной гидрофильности. Силикагель обладает некоторыми преимуществами:

- невоспламеняющийся;
- высокая механическая прочность;
- низкая температура регенерации 100-200°C [5; 6; 10].

1.2.3 Активированный глинозем

Он изготавливается путем нагревания гидратированного глинозема в тщательно контролируемых условиях. Молекулы воды удаляются, и кристаллическая решетка разрывается вдоль плоскостей структурной слабости, в результате чего образуется четко определенная поровая структура. Его площадь поверхности составляет около $350 \text{ м}^2/\text{г}$.

Глиноземный адсорбент обычно используется в качестве катализатора и осушителя в отраслях, требующих удаления воды из газовых потоков. Это связано с высокой плотностью функциональных групп на поверхности, и именно эти функциональные группы обеспечивают активные участки для адсорбции полярных молекул, таких как вода. В виде порошка активированный глинозем может использоваться в качестве набивки для хроматографических колонок.

Этот адсорбент обладает хорошей механической прочностью и высокой устойчивостью к истиранию, сохраняет большую часть своей адсорбционной способности при повышенных температурах, чем другие адсорбенты, такие как силикагель или цеолиты. Это важно учитывать в системах с движущимся слоем. Для его регенерации требуется нагрев [5; 6; 10].

1.2.4 Металлоорганические каркасы (MOFs)

Металлоорганические каркасы (MOFs) представляют собой новый класс гибридных органо-неорганических супрамолекулярных материалов, появившихся в девяностых годах и состоящих из упорядоченной сети. Это кристаллические материалы со структурой, основанной на классических координационных связях между катионами металлов, таких как Cu^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} или Ti^{4+} , и донорами электронов, такими как карбоксилаты или амины. Эти материалы могут обладать чрезвычайно высокой площадью поверхности, а также регулируемым размером пор и функциональностью. Они используются в различных областях, включая газоразделение, катализ, высвобождение фармацевтических препаратов, оптические и электронные приложения и

зондирование. MOFs являются перспективными универсальными материалами. Однако многие из них производятся только в лабораторных масштабах. Их применение в реальной жизни все еще сдерживается стоимостью большинства из них. В настоящее время ведется большая работа по преодолению этой проблемы путем изучения новых методов их получения [11; 12].

1.3 Теплота адсорбции

Как уже отмечалось ранее, адсорбция сопровождается выделением тепла. Информация о выделении тепла важна для кинетических исследований, поскольку при выделении тепла в результате адсорбции выделяемая энергия частично поглощается твердым адсорбентом, а частично рассеивается в окружающее пространство. Часть тепла, поглощенная твердым веществом, повышает температуру частиц, и именно это повышение температуры замедляет кинетику адсорбции. То есть, в силу экзотермической природы явления адсорбции, поглощение массы контролируется скоростью охлаждения частицы в последующем процессе адсорбции [6]. Это можно установить из основного термодинамического уравнения (1.1):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1.1)$$

Поскольку адсорбированные молекулы находятся в более упорядоченном состоянии, изменение энтропии (1.2) отрицательно.

$$\Delta S = S_{ads} - S_{gas} \quad (1.2)$$

Кроме того, поскольку адсорбция является самопроизвольным процессом, свободная энергия ΔG также отрицательна. Следовательно, изменение энтальпии ΔH должно быть отрицательным [13; 14]. Теплота адсорбции может быть выражена тремя способами: дифференциальной, интегральной и изостерической теплотой адсорбции.

Общее изменение энтальпии во время адсорбции от нулевой адсорбционной нагрузки до заданной конечной нагрузки при

постоянной температуре представляет собой интегральную теплоту адсорбции. Дифференциальная теплота адсорбции – это скорость изменения интегральной теплоты адсорбции при загрузке адсорбента. Изостерическая теплота адсорбции является наиболее важным типом теплоты адсорбции с практической точки зрения. Выражение для этого объекта может быть получено из уравнения Клаузиуса-Клейперона (1.3) при определенной температуре, давлении и загрузке адсорбента [6; 13; 15-17]:

$$\Delta H = -RT^2 \frac{d \ln P}{dT} = R \frac{d \ln P}{d \left(\frac{1}{T} \right)} \quad (1.3)$$

Изостерическую теплоту адсорбции можно определить калориметрическим методом или с помощью уравнения (1.3), если имеются данные изотермы адсорбции при разных температурах. Если активные центры на адсорбенте энергетически однородны и если между адсорбированными молекулами нет взаимодействия, то изостерическая теплота адсорбции не зависит от загрузки адсорбента [13].

1.4 Изотермы адсорбции-десорбции

Способность адсорбента для конкретного адсорбата включает взаимодействие трех свойств: концентрации C адсорбата в жидкой фазе, концентрации C_s адсорбата в твердой фазе и температуры T системы. Если одно из этих свойств остается постоянным, два других могут быть отображены на графике для представления равновесия. Наиболее распространенной практикой является поддержание постоянной температуры и построение графика C против C_s для получения изотермы адсорбции. В системах газ–твердое тело часто удобно выражать C как парциальное давление адсорбата [5]. Изотерма адсорбции также может быть описана подходом Гиббса, который приводит к уравнению изотермы Гиббса (1.4), где π – давление распространения, A – площадь адсорбента. Подробности вывода этого уравнения можно найти в [6].

$$\left(\frac{d\pi}{d\ln P}\right)_T = \frac{n}{A}RT \quad (1.4)$$

Количество адсорбированного газа измеряется в любых удобных единицах, но для представления данных рекомендуется, чтобы количество адсорбированного газа было выражено в молях на грамм или объем отработанного адсорбента. Для облегчения сравнения данных по адсорбции рекомендуется представлять изотермы адсорбции в графической форме, где количество адсорбированного вещества (предпочтительно в $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$) откладывается против равновесного относительного давления (P/P_0), где P_0 – давление насыщения чистого адсорбента при рабочей температуре, или против P , если температура выше критической температуры адсорбента. Если адсорбционные измерения проводятся в условиях, когда газовая фаза значительно отклоняется от нормы от идеальности (например, при высоком давлении), желательно, чтобы изотермы были представлены в терминах летучести газа, а не давления [18].

1.4.1 Классификация изотерм физической адсорбции

Существуют различные типы и формы физических изотерм адсорбции. Эти типы обозначены с I по VI в соответствии с классификацией, разработанной де Буром, кодифицированной Брунауэром и др. (1940) и дополненной Греггом и Сингом. Эта классификация была завершена и уточнена ИЮПАК в 1986 [3; 13; 18; 19]. Однако за последние 30 лет были выявлены различные новые характерные типы изотерм, которые, как было показано, тесно связаны с конкретными поровыми структурами. Поэтому теперь мы считаем целесообразным уточнить первоначальные классификации ИЮПАК изотерм физического поглощения и связанных с ними петель гистерезиса. Предлагаемая обновленная классификация изотерм физического поглощения показана на рисунке 1.3 [18]. Общие интерпретации различных типов приведены ниже [2; 18]. Многие изотермы адсорбции являются пограничными случаями между двумя или более из следующих типов.

Тип I: характерен для изотермы хемосорбции или физорбции на материалах с микропорами и относительно небольшой внешней поверхностью (например, некоторые активированные угли, цеолиты с молекулярными ситами и некоторые пористые оксиды).

Тип II: образуются при физисорбции большинства газов на непористых или макропористых адсорбентах и имеют высокую энергию адсорбции.

Тип III: в этом случае взаимодействия адсорбент-адсорбат становятся относительно слабыми по сравнению с взаимодействиями адсорбат-адсорбат, и адсорбированные молекулы группируются вокруг наиболее благоприятных участков на поверхности непористого или макропористого твердого тела. Этот тип изотермы также иногда встречается в случае адсорбции воды на углеродах.

Тип IV: характерен для материалов, содержащих мезопористость (например, многие оксидные гели, промышленные адсорбенты и мезопористые молекулярные сита) и обладающих высокой энергией адсорбции. Они часто содержат гистерезис, связанный с мезопористостью.

Тип V: эти изотермы наблюдаются для адсорбции воды на микропористых и мезопористых адсорбентах. Она также может быть характерна для материала, который содержит мезопористость и имеет низкую энергию адсорбции. Они часто содержат гистерезис, связанный с мезопористостью.

Тип VI: этот тип изотермы объясняется несколькими возможностями, наиболее вероятной из которых является то, что если температура ниже адсорбционной тройной точки, то адсорбат больше похож на твердое тело, образующее структурированный слой, т.е. эпитаксиальный рост. Другие возможные объяснения включают множественные размеры пор. Если ступеньки находятся на участке изотермы при низком давлении, то они могут быть обусловлены двумя или более различными энергиями адсорбции. Если ступеньки находятся на участке изотермы высокого давления, то они могут быть обусловлены резкими ступенями на поверхности адсорбата. Этот тип также может быть характерен для послойной адсорбции на высокооднородной непористой поверхности. Среди лучших примеров изотерм типа

VI-изотермы, полученные с аргоном или криптоном при низкой температуре на графитированных углеродных чернилах.

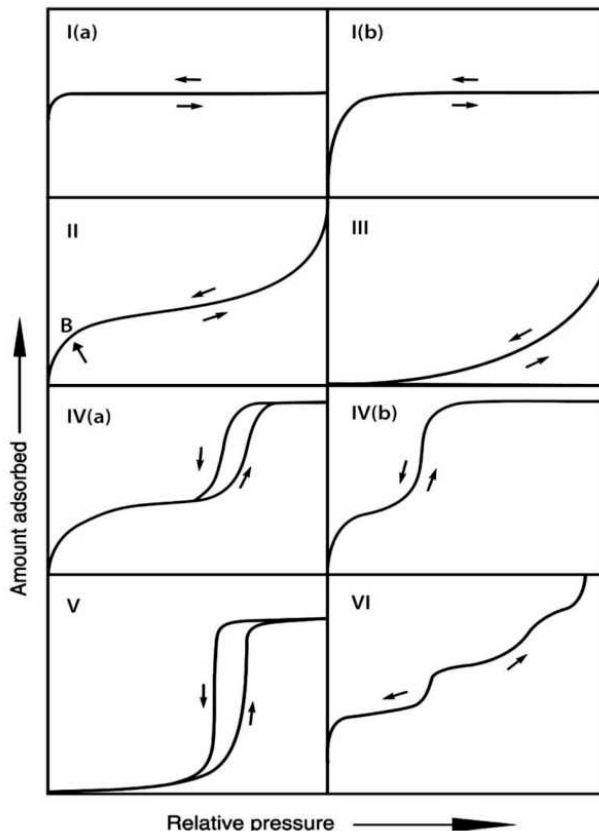


Рисунок 1.3: Классификация изотерм физического поглощения [18]

1.4.2 Адсорбционный гистерезис

Говорят, что гистерезис адсорбции возникает, когда кривые адсорбции и десорбции отклоняются друг от друга. В таком случае изотерма обладает петлей гистерезиса, форма которой варьируется от одной адсорбционной системы к другой. Петли гистерезиса возникают в основном с мезопористыми твердыми

талами, где происходит так называемая капиллярная конденсация [1].

Воспроизводимые, постоянные петли гистерезиса, которые расположены в многослойном диапазоне изотерм физической адсорбции, могут быть отнесены к метастабильности адсорбции или сетевым эффектам. В порах с открытым концом (например, цилиндрической геометрии) замедленная конденсация является результатом метастабильности адсорбированного многослойного материала. Это гарантирует, что в скоплении таких пор адсорбционная ветвь петли гистерезиса не находится в термодинамическом равновесии. Поскольку испарение не связано с образованием зародышей, стадия десорбции эквивалентна обратимому переходу жидкость-пар. Следовательно, если поры заполнены жидкоподобным конденсатом, на ветви десорбции устанавливается термодинамическое равновесие [18].

1.4.2.1 Классификация петель гистерезиса

Сообщалось о многих различных формах петель гистерезиса, но основные типы показаны на рисунке 1.4. Четыре типа, т.е. Н1, Н2(а), Н3 и Н4, были определены в первоначальной классификации ИЮПАК 1985 года, которая в настоящее время расширена в свете более поздних результатов до шести типов. Каждый из этих шести характерных типов довольно тесно связан с конкретными особенностями структуры пор и лежащим в их основе механизмом адсорбции. Вкратце, петля типа Н1 обнаруживается в материалах, которые демонстрируют узкий диапазон однородных мезопор, как, например, в кремнеземах с шаблоном (например, МСМ-41, МСМ-48, SBA-15), некоторых стеклах с контролируемыми порами и упорядоченных мезопористых углеродах. Тип Н2 обычно наблюдается в других материалах, кроме углерода. Действительно, петли Н2(а), например, образуются многими силикагелями, некоторыми пористыми стеклами (например, вуоог), а также некоторыми упорядоченными мезопористыми материалами (например Кремнезема SBA-16 и KIT-5), тогда как петли Н2(б) наблюдались с мезоцеллюлярными пенами кремнезема и некоторыми мезопористыми упорядоченными кремнеземами после гидротермальной обработки. Петли

H3 образуются из нежестких агрегатов пластинчатых частиц, таких как некоторые глины, или если поровая сеть состоит из макропор, которые не полностью заполнены поровым конденсатом. Тип H4 наблюдается с агрегированными кристаллами цеолитов, некоторых мезопористых цеолитов и микромезопористых углеродов. Петля H5 необычна, она имеет отличительную форму, связанную с определенными поровыми структурами, содержащими как открытые, так и частично заблокированные мезопоры (например, закупоренные кремнеземы с гексагональным шаблоном).

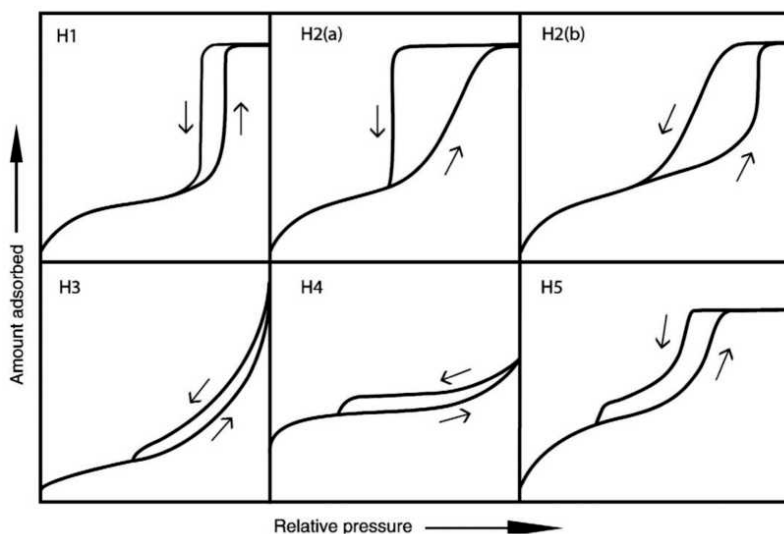


Рисунок 1.4: Классификация петель гистерезиса [18]

1.4.3 Капиллярная конденсация

В макропористых и мезопористых средах адсорбция обычно сопровождается другим явлением – капиллярной конденсацией. Эти два типа поверхностных явлений тесно связаны, поскольку оба они вызваны поверхностными силами [20]. Действительно, в пористом адсорбенте происходит непрерывный переход от многослойной адсорбции к капиллярной конденсации, при которой более мелкие поры полностью заполняются жидкими

сорбатами. Это происходит из-за снижения давления насыщенного пара под действием поверхностного натяжения. Начало капиллярной конденсации обычно совпадает с перегибом равновесной изотермы и обычно показывает гистерезис [14]. Возможное объяснение этого явления дается в терминах гистерезиса угла контакта. Угол контакта при адсорбции, когда жидкость движется по сухой поверхности, обычно больше, чем угол контакта во время десорбции, когда жидкость отступает от влажной поверхности. Давление, ниже которого жидкость испаряется из конкретного капилляра, при этих обстоятельствах будет ниже давления, необходимого для капиллярной конденсации.

1.5 Моделирование адсорбции

1.5.1 Адсорбция чистого компонента

В литературе предложено множество моделей для описания различных изотерм сорбции. В этом разделе мы представим основную теорию Ленгмюра и две другие теории (Брунауэра-Эммета-Теллера и Дубинина-Радушкевича), которые были использованы в этой монографии для обработки и интерпретации полученных экспериментальных данных.

1.5.1.1 Уравнение Ленгмюра

Уравнение Ленгмюра (1918), первоначально полученное в результате кинетических исследований, было основано на предположении, что на поверхности адсорбента существует определенное и энергетически эквивалентное число центров адсорбции, в каждом из которых может быть поглощена одна молекула идеального газа. Более того, эта теория предполагает, что между адсорбированными молекулами нет взаимодействия. Связь с участками адсорбции может быть как химической, так и физической, но она должна быть достаточно прочной, чтобы предотвратить смещение адсорбированных молекул вдоль поверхности. Таким образом, предполагалось, что локализованная адсорбция отличается от нелокализованной адсорбции, при которой адсорбированные молекулы могут перемещаться

вдоль поверхности. Предполагается, что объемная фаза состоит из идеального газа, и боковыми взаимодействиями между адсорбированными молекулами пренебрегали [1; 5; 6; 15]. Таким образом, на энергетически однородной поверхности адсорбента образуется однослойная поверхностная фаза [1].

Модель, предложенная Ленгмюром, была применена к хемосорбции и с некоторыми ограничениями к физической адсорбции. Ленгмюр попытался расширить свой теоретический подход, чтобы учесть неоднородность твердого адсорбента и многослойный характер адсорбции. Он заметил, что одно из фундаментальных предположений его теории, касающееся однородности поверхности адсорбента, во многих случаях не оправдывается. Поверхности большинства твердых тел энергетически неоднородны, поскольку адсорбционные сайты распределены по энергетически различным уровням. Однако само уравнение Ленгмюра следует рассматривать как полезное уравнение, которое соответствует так называемому идеальному локализованному монослою. Модель идеального локализованного монослоя, несмотря на ее очевидные недостатки, занимает центральное место в науке о поверхности и адсорбции. Уравнение Ленгмюра дается уравнением (1.5) [5; 22].

$$\frac{n}{n_m} = \frac{bP}{1 + bP} \quad (1.5)$$

где: n – количество молей адсорбата, адсорбированного твердым веществом под давлением – P ; n_m – количество молей адсорбата, необходимое для полного покрытия твердой поверхности мономолекулярным слоем адсорбата; b – называется константой средства или постоянной Ленгмюра. Это показатель того, насколько сильно молекула адсорбата притягивается к поверхности. Это выражается следующим образом [23].

$$b = \frac{N_A \sigma \tau_0}{(2\pi MRT)^{0.5}} \exp\left(\frac{Q}{RT}\right) \quad (1.6)$$

где: N_A – число Авогадро; σ – площадь адсорбционного участка; $\tau_0 = \exp(Q/RT)$ – это время пребывания адсорбированного атома на участке с энергией адсорбции Q при абсолютной температуре T ; M – атомный вес адсорбированного атома; R – газовая постоянная.

Уравнение изотермы сводится к изотерме закона Генри (уравнение 1.7) при очень низком давлении ($bP \ll 1$), то есть количество адсорбированного вещества линейно увеличивается с ростом давления. Когда давление достаточно велико, количество адсорбированного вещества достигает емкости насыщения, что соответствует полному покрытию всех адсорбционных участков молекулами адсорбата (это называется монослойным покрытием) [6; 15].

$$n = K n_m \quad (1.7)$$

Для определения n_m и b можно использовать линейную форму, заданную уравнением (1.8)

$$\frac{P}{n} = \frac{P}{n_m} + \frac{1}{bn_m} \quad (1.8)$$

1.5.1.2 Уравнение Брунауэра-Эмметта-Теллера (ВЕТ)

Брунауэр-Эмметт-Теллер (1938) предложил новое уравнение для описания изотерм адсорбции, известное как уравнение ВЕТ. Вывод уравнения ВЕТ представляет собой расширение теории адсорбции Ленгмюра, в которой адсорбция ограничена монослоем, но в теории ВЕТ это ограничение снято [24]. Несмотря на многие ограничения, это была первая попытка создать универсальную теорию физической адсорбции [1].

Уравнение ВЕТ дается выражением (1.9), которое перестраивается в уравнение (1.10) [8; 20; 24; 25].

$$\frac{V}{V_m} = \frac{CP}{(P_0 - P)(1 + (C - 1)\left(\frac{P}{P_0}\right))} \quad (1.9)$$

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{CV_m} + \frac{C - 1}{CV_m} \frac{P}{P_0} \quad (1.10)$$

где: V – объем пара, адсорбированного твердым телом под давлением P ; V_m – объем адсорбата, необходимый для полного покрытия поверхности твердого тела мономолекулярным слоем адсорбата; P – приложенное давление; P_0 – давление насыщенных паров; P/P_0 – относительное давление адсорбата; C – параметр, экспоненциально связанный с энергией монослойной адсорбции выражением (1.11)

$$C = \frac{A_1 v_2}{A_2 v_1} \exp\left(\frac{E - L}{RT}\right) \quad (1.11)$$

где: A_1 , A_2 – коэффициенты конденсации (представляют вероятность адсорбции молекулы при столкновении с поверхностью) для молекул, попадающих на голую поверхность и на поверхность, уже покрытую одним слоем молекул адсорбата, соответственно. v_1 , v_2 – соответствующие частоты колебаний; L – теплота сжижения, в то время как E представляет собой энергию адсорбции; R – газовая постоянная; T – абсолютная температура [7; 24].

Принято считать, что значение C дает довольно полезное указание на форму изотермы в диапазоне ВЕТ. Так, если значение C не менее ~ 80 , то колено изотермы резкое и точка В (см. рисунок 1.3 тип II) – начало среднего, почти линейного участка, обычно соответствующего завершению покрытия монослоя – достаточно хорошо определена. Именно эта характерная точка была впервые определена Брунауэром и Эмметтом как стадия завершения монослоя и начала многослойной адсорбции. При низком значении C ($< \sim 50$) точка В не может быть идентифицирована как отдельная точка на изотерме. В этом случае наблюдается значительное перекрытие монослойной и многослойной адсорбции. Когда $C < 2$, изотерма относится либо

к типу III, либо к типу V, и метод ВЕТ неприменим. Высокое значение C ($> \sim 150$) обычно связано либо с адсорбцией на высокоэнергетических поверхностных участках, либо с заполнением узких микропор [18].

При адсорбции субкритических адсорбатов молекулы сначала адсорбируются на твердую поверхность в виде наслаения, а при достаточно высоком давлении (около 0,1 от относительного давления) образуются многочисленные слои. Брунауэр, Эмметт и Теллер первыми разработали теорию для учета этой многослойной адсорбции, и диапазон достоверности этой теории составляет приблизительно от 0,05 до 0,35 от давления пара [7]. Фактически, они обнаружили, что их изотермы типа II на определенных адсорбентах (силикагель, хромовый гель и два железных катализатора) дают линейные графики ВЕТ в приблизительно диапазоне P/P_0 между 0,05-0,35 с V_m , трасположенным при P/P_0 0,1. Более поздние исследования показали, что для многих систем этот диапазон значительно сокращен. Следовательно, этот диапазон 0,05-0,35 не следует принимать за «стандартный» диапазон ВЕТ [25; 26]. Однако выбор подходящего диапазона давления часто подразумевает некоторую степень качественного суждения, и может показаться, что несколько узких, смежных диапазонов давления предлагают возможные диапазоны линейности. Чтобы преодолеть эту неопределенность, были предложены и приняты следующие простые критерии:

- количество C должно быть положительным (т.е. любой отрицательный перехват на ординате графика ВЕТ является признаком того, что человек находится вне допустимого диапазона уравнения ВЕТ);

- применение уравнения ВЕТ должно быть ограничено диапазоном давления, в котором член $V(P_0-P)$ или альтернативно $V(1-P/P_0)$ непрерывно увеличивается с P/P_0 , таким образом, все точки данных выше максимума на графике должны быть отброшены;

- давление, соответствующее V_m , должно находиться в диапазоне давлений, выбранном для расчета.

Несмотря на успех теории ВЕТ, ее недостатки были отмечены на очень ранней стадии. Основные критические замечания касались предположения, что энергия адсорбции в первом слое

остается постоянной и, следовательно, не зависит от количества адсорбированных молекул. Кроме того, модель ВЕТ игнорирует влияние боковых взаимодействий адсорбата. Действительно, энергетическая неоднородность, как результат различных адсорбент-адсорбат и адсорбат-адсорбат взаимодействий, является общей характеристикой всех адсорбционных систем [7; 26].

Дальнейшая критика теории ВЕТ заключается в предположении, что теплота адсорбции второго и более высоких слоев равна теплоте сжижения. Кажется разумным ожидать, что поляризационные силы будут вызывать более высокую теплоту адсорбции во втором слое, чем в третьем, и так далее. Только после адсорбции нескольких слоев теплота адсорбции должна быть равна теплоте сжижения. Поэтому трудно разрешить модель молекул, адсорбированных в стопках, постулируя, что все слои выше первого термодинамически представляют собой истинную жидкую структуру. Очевидная справедливость этих критических замечаний способствует тому, что уравнение ВЕТ не работает при высоких относительных давлениях ($P/P_0 > 0,3$) [7].

Общая площадь поверхности адсорбента, называемая удельной площадью поверхности $S_{\text{ВЕТ}}$, может быть рассчитана из уравнения (1.12), где A_x – площадь поперечного сечения адсорбата, M – молекулярная масса адсорбата и N_A число Авогадро. Эта удельная площадь поверхности включает стенки микропор, мезопор и макропор, а также площадь внешней поверхности без каких-либо различий, поскольку они покрыты адсорбатом [7].

$$S_{\text{ВЕТ}} = \frac{V_m N_A A_x}{M} \quad (1.12)$$

1.5.1.2.1 Метод одной точки

Для некоторых рутинных или исследовательских работ целесообразно использовать упрощенную экспериментальную процедуру, которая включает определение одной точки на изотерме (предпочтительно в диапазоне ВЕТ). Затем делается предположение, что C достаточно велико, чтобы обеспечить

почти нулевой перехват. Если предположить, что перехват равен нулю и что $C-1 \sim C$, то уравнение (1.10) сводится к (1.13) [7; 25].

$$V_m = V \left(1 - \frac{P}{P_0} \right) \quad (1.13)$$

Приемлемость этого упрощающего предположения, очевидно, зависит от формы изотермы: ошибка, вероятно, будет в пределах нескольких процентов при условии, что $C \sim 100$. Опыт подтверждает, что ошибки в оценке n методом одной точки становятся заметными, когда $C \sim 80$ [25].

1.5.1.3 Уравнение Дубинина-Радушкевича (DR)

Прежде чем представить уравнение Дубинина-Радушкевича (DR), необходимо кратко описать теорию потенциала, поскольку уравнение DR основано на ней. Теория потенциалов особенно полезна для адсорбции неполярных компонентов на микропористых материалах, таких как активированный уголь. Теория интерпретирует изотерму сорбции через характеристическую кривую, которая определяется как адсорбированный объем W ($\text{м}^3 \text{кг}^{-1}$) в зависимости от адсорбционного потенциала ϵ (Дж моль $^{-1}$). W и ϵ рассчитываются с помощью уравнений (1.14) и (1.15). Таким образом, можно делать прогнозы относительно температурной зависимости изотермы сорбции.

$$W = n V_m \quad (1.14)$$

$$\epsilon = -RT \ln \left(\frac{P_0}{P} \right) \quad (1.15)$$

здесь, n – количество молей адсорбированного вещества на единицу массы сорбента; V_m – молярный объем адсорбата в адсорбированной фазе [9; 20].

Уравнение Дубинина-Радушкевича (DR), которое первоначально было предложено как эмпирическая адаптация теории адсорбционного потенциала Поланьи, является фундаментальным уравнением для количественного описания адсорбции газов и паров микропористыми материалами, особенно углеродистого

происхождения [6; 27; 28]. Это уравнение обычно применяется для выражения механизма адсорбции с гауссовым распределением энергии на гетерогенной поверхности [29]. Оно основано на постулате, что механизм адсорбции в микропорах – это механизм заполнения пор, а не послойное покрытие поверхности. В целом, он хорошо применим к адсорбционным системам с участием только ван-дер-ваальсовых сил и особенно полезен для описания адсорбции на активированном угле [1; 28].

Поскольку Дубинин рассматривал микропористую адсорбцию как процесс заполнения объема, был введен второй параметр, степень заполнения микропор θ , который определялся следующим образом:

$$\theta = \frac{W}{W_0} \quad (1.16)$$

где W_0 – общий объем системы микропор; W – объем, который был заполнен, когда относительное давление равно P/P_0 . Фундаментальным постулатом в развитии этой теории является то, что θ является функцией ϵ такой, что:

$$\theta = f\left(\frac{\epsilon}{E}\right) \text{ or } \theta = f\left(\frac{\epsilon}{E_0\beta}\right) \quad (1.17)$$

где E – характерная энергия адсорбции; E_0 – характерная энергия адсорбции для эталонного пара (обычно бензола); β – константа подобия (где $\beta = 1$ для эталонного пара). Причина группировки ϵ/E заключается в том, чтобы выразить его как безразмерную единицу. Исходя из предположения, что распределение пор по размерам является Гауссовым, Дубинин и Радужкевич пришли к следующему выражению:

$$\theta = \exp\left[-\left(\frac{\epsilon}{E_0\beta}\right)^2\right] \quad (1.4)$$

Объединив предыдущие уравнения, мы приходим к следующему уравнению D-R (1.19) [28], где E_0 и B связаны выражением (1.20).

$$W = W_0 \exp \left[-B \left(\frac{T}{\beta} \log \frac{P_0}{P} \right)^2 \right] \quad (1.19)$$

$$E_0 = 0.01915 \sqrt{(1/B)} \quad (1.20)$$

Уравнение D-R может описывать адсорбцию в широком диапазоне давлений вплоть до насыщения. Однако эти уравнения были подвергнуты критике за то, что они не являются термодинамически согласованными в области закона Генри (предел нулевой загрузки) и производной теплоты адсорбции при очень низких или очень высоких давлениях. Еще одним спорным моментом является предположение о жидкоподобной адсорбированной фазе, так как можно утверждать, что из-за малого ограничения микропор, адсорбированные молекулы испытывают более сильные силы взаимодействия со стенками микропор, состояние адсорбированной молекулы может быть между жидким и твердым [6; 27; 30].

1.5.2 Многокомпонентная адсорбция

В общем, все адсорбенты являются многокомпонентными, если только они специально не очищены в экспериментальных условиях. Действительно, большинство, если не все, адсорбционные системы обычно включают более одного компонента. Поэтому адсорбционные равновесия, включающие конкуренцию между молекулами разного типа, необходимы для понимания системы, а также для целей проектирования. При наличии двух или более компонентов, способных занимать одни и те же адсорбционные участки, изотермы становятся более сложными. Многокомпонентные адсорбционные равновесия участвуют во многих природных и промышленных процессах, таких как газоразделение или очистка газа [15; 20].

Сам процесс разделения газов может быть основан на одном или нескольких из следующих физических эффектов [2]:

- адсорбционные равновесия смесей, т.е. один компонент адсорбируется гораздо сильнее, чем все остальные;
- адсорбционные кинетические эффекты, т.е. один компонент диффундирует в адсорбционном материале гораздо быстрее, чем все остальные;
- эффекты молекулярного сита, т.е. стерические эффекты громоздких молекул, препятствующие их проникновению в поры (систему).

Измерения изотерм отдельных газов могут быть выполнены относительно легко и быстро с помощью различных методов статической или динамической адсорбции. Наиболее распространенным для адсорбции газов на твердых телах является объемный/манометрический метод, который в основном представляет собой баланс массы определенного количества газа, частично адсорбированного адсорбентом. Другим методом является гравиметрический метод, который заключается во взвешивании адсорбента для определения прироста его массы с помощью очень чувствительных микровесов. Кроме того, загрузка соединения на сорбенте может быть измерена в зависимости от времени путем измерения проскока.

В то время как, несмотря на впечатляющий прогресс, достигнутый в совершенствовании новых методик измерения адсорбции газовых смесей, это все еще трудоемкие эксперименты. Таким образом, предсказание адсорбционных равновесий смешанных газов на основе знания изотерм одиночной адсорбции имеет большое практическое значение и представляет собой основной вызов для теорий адсорбции из газовых смесей на твердых поверхностях.

Чтобы расчеты были точными, теоретические соображения должны учитывать все наиболее важные физические факторы, определяющие поведение адсорбционных систем. В настоящее время существуют следующие два фактора: а) взаимодействия газ-твердое тело и их дисперсия в различных точках на реальных границах раздела газ-твердое тело, называемая поверхностной энергетической неоднородностью; б) взаимодействия между молекулами адсорбата. Теоретический подход к адсорбции газовых смесей на гетерогенных твердых поверхностях основан либо на интегральном уравнении адсорбции, либо на теории

идеального адсорбированного раствора (ИАР), предложенной Майерсом и Праусницем. Другой подход, предложенный Даннером и Чоем, рассматривает комбинированные эффекты дисперсии во взаимодействии газа с твердым телом и взаимных взаимодействий между адсорбированными молекулами. Эти комбинированные эффекты могут быть обработаны теоретически путем введения определенных эффективных коэффициентов активности в адсорбированной фазе. Вследствие этого для одной и той же модели адсорбции одного газа были разработаны различные выражения для адсорбции смешанного газа с точки зрения различных теоретических подходов [1]. В следующих разделах мы дадим краткое описание двух различных подходов к моделированию многокомпонентной адсорбции, которые широко используются.

1.5.2.1 Теория идеального адсорбированного раствора (ТИАР)

Теория идеального адсорбированного раствора (ТИАР), разработанная Майерсом и Праусницем в 1965 году [31], в настоящее время широко используется для быстрого прогнозирования изотерм многокомпонентной адсорбции. Большой интерес этой теории заключается в использовании только изотерм адсорбции чистых компонентов при одной и той же температуре. ТИАР основывается на предположении, что адсорбированные виды образуют идеальную смесь, что является разумным приближением во многих системах [32].

Адсорбированная смесь рассматривается как двумерная фаза. На основе изотермы Гиббса можно рассчитать давление растекания для каждого компонента на основе изотермы чистого компонента. Основное предположение теории ИАР заключается в том, что давление растекания одинаково для всех компонентов при равновесии. Давление растекания, π , дается (1.21) [22].

$$\frac{\pi A_x}{RT} = \int_0^P \frac{q}{P} dP \quad (1.21)$$

где A_x – площадь поверхности адсорбента; R – газовая постоянная; T – температура для интересующего смешанного газа, она такая же, как и при измерении чисто компонентных изотерм; q – количество адсорбированного газа, которое связано с P любой чисто компонентной изотермой. Предполагая, что коэффициенты активности равны единице для всех компонентов в адсорбированной смеси, модель ИАР состоит из следующего набора функций уравнения, для двухкомпонентной смеси, где q_1 и q_2 – количество адсорбированных соединений 1 и 2 соответственно:

$$\int_0^{P_1^0} \frac{q_1}{P} dP = \int_0^{P_2^0} \frac{q_2}{P} dP \quad (1.22)$$

Закон Раульта для обоих видов можно записать следующим образом:

$$P y_1 = P_1^0 x_1 \quad (1.23)$$

$$P y_2 = P_2^0 x_2 = P_2^0 (1 - x_1) \quad (1.24)$$

где y_i и x_i – мольные доли в газовой фазе и адсорбированной фазе, соответственно. P_i^0 – равновесное «давление пара» для адсорбции чистого i при том же давлении растекания p и той же T , что и у адсорбированной смеси. Три предыдущих уравнения определяют адсорбированную смесь. Например, если P и y_1 (и y_2) даны (T уже дано), три уравнения решаются для P_1^0 , P_2^0 и x_1 . После определения значений P_1^0 , P_2^0 и x_1 используются следующие уравнения вычислите q_1 , q_2 , и q .

$$\frac{1}{q} = \frac{x_1}{q_1 P_1^0} + \frac{x_2}{q_2 P_2^0} \quad (1.25)$$

$$q_1 = q x_1 \text{ and } q_2 = q x_2 \quad (1.26)$$

Теория, разработанная выше, обеспечивает полезное средство для определения многокомпонентных адсорбционных равновесий. К сожалению, она хорошо работает только тогда,

когда поведение адсорбционных систем не слишком далеко от идеала. Например, адсорбция одних и тех же алкановых газов на активированном угле может быть хорошо описана теорией ИАР. Однако для таких систем, как адсорбция углеводородов и оксидов углерода на цеолитическом материале, ТИАР неадекватна для описания этих систем, в частности, для предсказания азеотропного поведения, которое иногда встречается в этих системах. Это отклонение может быть связано с неидеальностью адсорбированной фазы [6]. Поэтому была введена теория реальных адсорбционных растворов (ТРАР).

1.5.2.2 Теория реальных адсорбционных растворов (ТРАР)

Поскольку ТИАР не подходит к данным должным образом, когда система соединений не образует идеальную систему, закон Раульта теперь записывается в виде выражения (1.27), где γ_i – коэффициент активности, учитывающий неидеальность адсорбированной фазы; P_i^0 – давление газовой фазы, оказываемое адсорбатом одного компонента i при тех же давлении и температуре распространения, что и в смеси; P – давление газа в стандартном состоянии, оно может быть определено из изотермы однокомпонентной адсорбции [6; 33].

$$P y_i = x_i \gamma_i P_i^0 \quad (1.27)$$

Для того чтобы сделать ТРАР надежным методом, коэффициенты активности не должны подгоняться эмпирически к каждому набору данных, а вместо этого должны рассчитываться на основе теоретически обоснованных моделей, при которых наше понимание химико-химических взаимодействий между сорбатами приводит к последовательному набору значений, которые должны быть постоянными для любого данного сорбента, температуры и давления. Майерс и Праусниц отметили, что коэффициенты активности адсорбированной фазы должны быть функциями температуры, состава и давления распространения, тогда как в жидкой фазе коэффициенты активности зависят от температуры и состава [34].

При определении коэффициентов активности адсорбатной фазы необходимо соблюдать три термодинамических ограничения [6; 33]:

1. Соответствие определению стандартного состояния, т.е. коэффициент активности компонента в смеси должен приближаться к единице, поскольку мольная доля этого вещества приближается к 1: $\lim_{x_i \rightarrow 1} \gamma_i = 1$

2. При низких покрытиях поверхности, когда давление растекания приближается к нулю, поведение идеального раствора приближается, и коэффициенты активности всех компонентов должны приближаться к единице: $\lim_{p \rightarrow 0} \gamma_i = 1$

3. Экспериментально определенные коэффициенты активности адсорбатной фазы должны соответствовать термодинамическому критерию согласованности, предусмотренному соотношением Гиббса-Дюхема, которое может быть записано для смесей адсорбатов в изотермических условиях как:

$$\sum x_i d \ln \gamma_i = \left(\frac{1}{n} - \sum \frac{x_i}{n_i^0} \right) d \left(\frac{\pi A}{RT} \right) \quad (1.28)$$

Используя последнее условие, общее количество адсорбированного вещества вычисляется из уравнения (1.29), где z – пониженное давление растекания:

$$\frac{1}{n} = \sum_{i=1}^N \frac{x_i}{n_i^0} + \sum_{i=1}^N x_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial z} \right)_x \quad (1.29)$$

$$z = \frac{\pi A}{RT} = \int_0^{\pi A} \frac{n_i^0}{p^0} d p^0 \quad (1.30)$$

1.6 Заключение

В этой главе было описано несколько понятий, связанных с явлением адсорбции. Таким образом, были установлены типы адсорбции и их характеристики. Кроме того, наиболее распространенные теории и модели, которые управляют явлением адсорбции, представлены в случае адсорбции чистого компонента, а также адсорбции смесей. Адсорбция является существенным явлением, происходящим над активированным углем; этот материал будет предметом следующей главы.

Глава 2

АКТИВИРОВАННЫЕ УГЛИ

2.1 Введение

Активированный уголь (АУ) или (АС) – широкое определение, включающее широкий спектр аморфных материалов на основе углерода, приготовленных таким образом, что они обладают высокой степенью пористости и увеличенной площадью поверхности [4]. Он используется во множестве областей, включая разделение/очистку жидкостей и газов, удаление токсичных веществ, в качестве катализаторов, поддержки катализаторов и суперконденсаторов [35-37]. Его первая позиция наиболее используемого адсорбента в мире обусловлена его особыми физико-химическими свойствами. Следовательно, было бы интересно начать с обзора его исторической эволюции. Затем будут описаны его различные свойства, процедуры его подготовки и модификации и, наконец, методы его регенерации.

Использование угля уходит корнями так далеко в прошлое, что невозможно точно определить его происхождение. До появления так называемого активированного угля в качестве адсорбента использовали древесный уголь, уголь или просто частично дефосфатированный углеродистый материал.

Первое применение этого адсорбента относится к глубокой древности. Самое раннее известное использование углерода в виде древесных углей (древесного угля) египтянами и шумерами относится к 3750 году до нашей эры. Первое упоминание об использовании древесного угля для адсорбции пахучих паров датируется 1550 годом до нашей эры в египетских папирусах. Другие папирусы, найденные в Фивах (Греция) того же периода, упоминают о медицинском использовании угля. В 450 году до н.э. финикийцы первыми стали использовать древесный уголь для фильтрации питьевой воды.

В 1773 году Шееле наблюдал первые опыты по поглощению газов древесным углем, а в 1786 году Ловитц провел эксперименты по обесцвечиванию растворов. В 1822 году Бюсси

продемонстрировал, что обесцвечивающая способность угля зависит от исходного материала, термической обработки и размера частиц готового продукта. Его работа представляет собой первый пример получения активированного угля путем сочетания термических и химических процессов. Отличные газоадсорбционные свойства угля, полученного из скорлупы кокосового ореха, были открыты Хантером в 1865 году.

Производство активированного угля в промышленных масштабах началось в начале двадцатого века, а затем произошли значительные изменения в Европе. К 1900 году основы получения активированного угольного материала, как он известен в настоящее время, были заложены шведом Р. Фон Острейко. Он запатентовал два различных метода получения активированного угля:

- карбонизация лигноцеллюлозных материалов хлоридами металлов (основа химической активации);
- мягкая газификация древесных углей паром или углекислым газом при высоких температурах (термическая или физическая активация).

В 1909 году был построен завод «Chemische Werke», который впервые в промышленных масштабах стал производить порошкообразный активированный уголь Epronit из древесины, используя подход Фон Острейко. В 1911 году появилась компания NoGit, которая стала одним из самых передовых международных производителей активированного угля.

Использование ядовитых газов в Первой мировой войне подготовило почву для разработки и крупномасштабного производства гранулированного активированного угля. Эти угли были использованы в противогазах по предложению профессора Зелинского из Московского университета в 1915 году. После Первой мировой войны был достигнут значительный прогресс в производстве активированных углей. Впоследствии появились различные области их применения [1; 4; 8].

Быстрое развитие общества в течение 20-го века, которому способствовали медицинские и научные достижения в результате промышленной революции предыдущего столетия, также повлияло на использование активированного угля. Действительно,

производство и использование активированного угля увеличилось с каждым десятилетием, особенно во второй половине прошлого века из-за ужесточения экологических норм в отношении водных ресурсов, применения чистого газа и экономического восстановления ценных химических веществ. Кроме того, этот материал широко используется в медицине, например, для лечения отравлений и передозировки лекарств, поскольку он помогает предотвратить всасывание яда из желудка в организм. Недавние исследования изучают потенциал активированного угля и других материалов на основе углерода в лечении таких заболеваний, как рак [38]. Поэтому неудивительно, что их мировое производство постоянно растет. Странами, использующими наибольшее количество активированного угля, являются Япония и США [8; 37].

2.2 Физико-химические свойства активированных углей

Помимо текстурных свойств (площадь поверхности и пористый объем и т.д.), активированные угли обладают рядом физико-химических характеристик, которые диктуют их применения. Однако, чтобы понять происхождение этих свойств, необходимо иметь представление о структуре этих материалов.

2.2.1 Внутренняя структура активированных углей

Физическую структуру углеродных материалов можно рассматривать как атомы углерода, сгруппированные в слои сросшихся ароматических колец (см. рисунок 2.1), с определенной степенью планарности, которая зависит от степени графитизации углерода. Графит представляет собой слоистую структуру, в которой графеновые слои (одна плоскость графита) образованы атомами углерода, соединенными σ и π – связями с тремя соседними атомами углерода (структура на основе sp^2). Графеновые слои наслаиваются друг на друга за счет Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий, как в упорядоченной структуре (например, графит и графитизируемые углероды), так и в так называемой турбостратической структуре (например, активированные угли, сажа), то есть неупорядоченной укладке слоев.

Структурное расположение графеновых слоев отвечает за физико-химические свойства углеродов [8; 39].

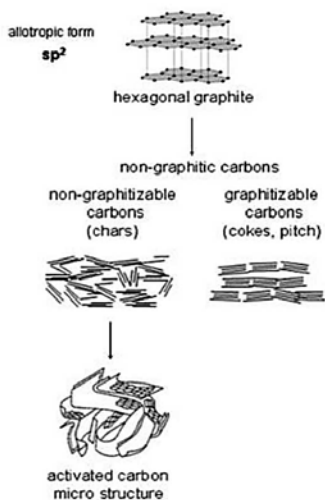


Рисунок 2.1: sp^2 аллотропная форма углерода и микроструктура АУ [8].

2.2.2 Физические свойства

Помимо площади поверхности, размера пор и распределения пор по размерам, для использования активированного угля в различных областях применения важны и другие свойства, такие как физические свойства. Основные физические свойства АУ приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1: Некоторые физические свойства активированных углей [22; 40–43]

Физическое свойство	Определение и применение
плотность	Насыпная плотность: определяется как масса единицы объема образца в воздухе, включая как систему пор, так и пустоты между частицами. Это очень полезно для оценки объема упаковки или для определения качества углерода, необходимого для существующей системы.

Физическое свойство	Определение и применение
	Реальная плотность: она также называется абсолютной плотностью и плотностью гелия и определяется как масса единицы объема твердого углеродного скелета, недоступного для гелия.
размер частиц	Это важное свойство, поскольку оно влияет на характеристики потока, фильтруемость, кинетику адсорбции и т.д. Скорость адсорбции активированного угля обратно пропорциональна размеру частиц. Эта характеристика существенно влияет на падение давления в углеродных слоях. Действительно, это один из наиболее важных параметров при проектировании адсорбционных систем с неподвижным слоем. Оно определяется как разница в статическом давлении между двумя точками давления, расположенными до и после воздухоочистительной среды, которая является функцией расхода и скорости забоя. Падение давления эквивалентно сопротивлению дыханию при применении средств защиты органов дыхания, поскольку оно наблюдается во время вдоха и выдоха. Таким образом, для респираторов важно, чтобы перепад давления был как можно ниже. Национальный институт безопасности и гигиены труда (НИБГТ) имеет стандартные процедуры тестирования (СПТ) для определения сопротивления дыханию как на вдохе, так и на выдохе для респираторов с очисткой воздуха. Максимально допустимое требование к сопротивлению составляет 20 мм рт.ст. H ₂ O для сопротивления выдоху и 40 мм рт.ст. H ₂ O для вдоха.
механическая прочность	Он определяется числом истирания, которое является мерой изменения среднего размера частиц, выраженного в процентах, образца после 3 мин интенсивного перемешивания гладкими стальными шариками.
температура самовоспламенения	Это температура, которая достаточно высока, чтобы вызвать самоподдерживающееся горение слоя. Он определяется с помощью нормализованного теста, который используется для определения того, воспламеняется ли образец углерода при температуре 140°C в определенных условиях. Это может иметь решающее значение при извлечении растворителя или других применениях, в которых используется горячий воздух; оно должно быть достаточно высоким, чтобы предотвратить чрезмерное окисление углерода при газовой адсорбции, где происходит выделение большого тепла.

2.2.3 Химические свойства

Многие области применения зависят от химических характеристик АУ. Известно, что электрохимические свойства, кислотно-основное поведение, рН точки нулевого заряда, гидрофильно-гидрофобная природа и другие свойства активированных углей сильно зависят от присутствия гетероатомов. Действительно, атомы углерода, расположенные на краях базальных плоскостей, имеют некоторые недостатки, такие как структурные углеродные вакансии или неароматические кольца. Это приводит к появлению ненасыщенных атомов углерода с неспаренными электронами, что делает их очень реакционноспособными и, таким образом, проявляет сильную тенденцию к хемосорбции гетероатомов, таких как кислород, сера, азот и др. Когда эти участки связаны с гетероатомами, они образуют поверхностные группы, отвечающие за химические свойства углеродного адсорбента (рисунок 2.2).

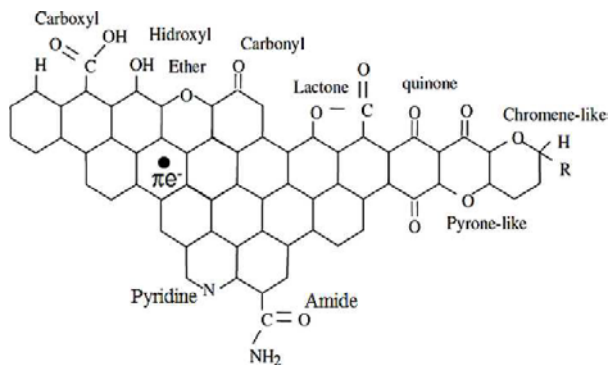


Рисунок 2.2: Различные поверхностные группы, которые можно обнаружить на АУ [8]

Среди гетероатомов наиболее распространенными в углеродах являются кислородсодержащие поверхностные группы [8; 39; 44]. Однако другие соединения могут образовываться либо путем хемосорбции в процессе формирования структуры активированного угля, либо путем модификации материала с

помощью дополнительной обработки для получения специфических углей, предназначенных для конкретных применений. Различные пути модификации будут подробно описаны в разделе 2.4.

Как уже упоминалось ранее, поверхностные функциональные группы придают углеродам различные химические свойства. Можно рассмотреть поведение материала в кислой или основной среде, которое связано с природой поверхностных комплексов (см. рисунок 2.3).

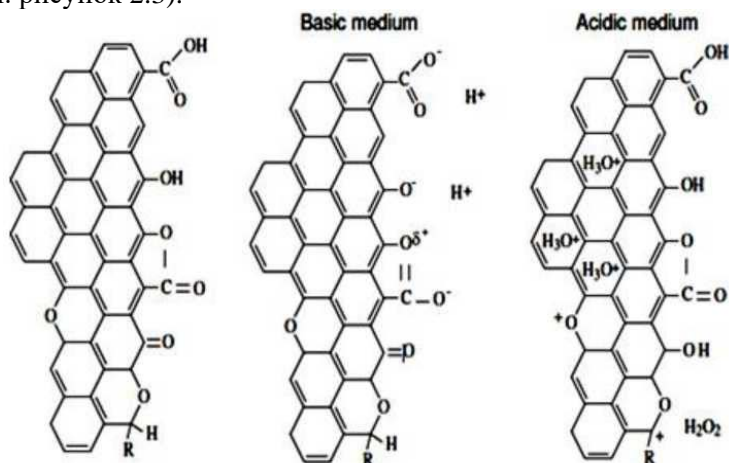


Рисунок 2.2: Кислотное и основное поведение кислородсодержащих поверхностных групп и делокализованных π -электронов базальной плоскости [8]

Фактически, концепция кислотных и основных поверхностных оксидов была впервые введена Стинбергом в 1944 году [39]. Существует общий консенсус относительно типа поверхностных функциональных элементов, которые вносят вклад в кислотный характер углеродного материала (т.е. карбоксильные группы, ангидриды, гидроксилы, лактоны и лактольные группы). Однако природа основных участков активированных углей является более противоречивой. В ряде работ был сделан вывод о двух типах вкладов в основность углеродов: кислородсодержащие функциональные элементы (например, хромен, пирон, хиноны) и негетероатомные базовые участки Льюиса, характеризующиеся

областями π -электронной плотности на базальных плоскостях углерода. Тем не менее, некоторые азотсодержащие функциональные элементы также могут вести себя как основные сайты [8; 39; 40].

2.3 Производство активированных углей

Активированный уголь получают из природного или синтетического прекурсора. Природные прекурсоры в основном представляют собой лигноцеллюлозные материалы, такие как древесина и древесный уголь [45; 46], или побочные продукты сельского хозяйства, такие как скорлупа кокосовых орехов, миндаля, фисташек и других фруктов или фруктовые косточки [47-49], например, косточки оливок, фиников и слив [35; 50; 51].

Синтетические прекурсоры в основном представляют собой синтетические полимеры, такие как поливинилхлорид (ПВХ), фенольные смолы, каучук или полиэтилентерефталат (ПЭТ) [52-55].

Подготовка включает карбонизацию и активацию. Схема, представленная на рисунке 2.4, кратко описывает этот процесс (термин пропитка на рисунке имеет другое значение, чем процесс пропитки, который будет описан в разделе 2.4.2). Физическая активация происходит при высоких температурах ($800-1000^{\circ}\text{C}$) в 2 этапа; сначала происходит карбонизация в атмосфере вставки (обычно в N_2) сырья, которое будет превращено в древесный уголь с рудиментарной поровой структурой. На втором этапе древесный уголь активируется путем газификации в контролируемой атмосфере газа или пара, в основном CO_2 , водяного пара, воздуха или их смеси [56].

При химической активации карбонизация и активация происходят одновременно; сырье сначала смешивается с активирующим агентом, обычно кислотой или щелочным соединением, а затем нагревается до нужной температуры в инертной атмосфере при относительно низких температурах ($400-800^{\circ}\text{C}$). Среди соединений, используемых в качестве активирующих агентов для химической активации, наиболее часто используются ZnCl_2 , H_3PO_4 и KOH . Однако могут быть использованы и другие

химические вещества, такие как NaOH, H₂SO₄, Na₂CO₃, K₂CO₃ или (NH₄)₂HPO₄ [40; 57- 65].

Можно также использовать комбинацию этих двух способов активации – физико-химическую активацию, когда уголь сначала карбонизируется, а затем обрабатывается смесью химического соединения и реактивного газа. В некоторых работах сообщалось об использовании ZnCl₂/CO₂, KOH/CO₂, H₃PO₄/пар [66- 69].

Химическая активация имеет ряд преимуществ и недостатков по сравнению с физической активацией. Основными преимуществами являются более высокий выход (отношение количества активированного угля к количеству использованного прекурсора), более низкая температура активации, меньшее время активации и, в целом, более высокое развитие пористости. К недостаткам можно отнести коррозионную природу большинства активирующих агентов и необходимость дополнительной стадии промывки [70-72]. Выбор процесса активации (физического или химического) в основном зависит от природы прекурсора и предполагаемого применения.

Активированный уголь может изготавливаться в различных формах в зависимости от их целевого применения. Так, он может быть экструдированным, в виде зерен (GAC), порошка (PAC) или волокон (ACF). PAC обычно предпочтительнее для применения в жидких средах, тогда как GAC выбирают для адсорбции газов [40; 73].

Свойства полученных продуктов зависят от исходного материала, природы газа/пара, используемого для газификации (физическая активация), природы и соотношения активирующего агента (химическая активация), продолжительности и температуры активации. Влияние этих параметров описано в следующем разделе.

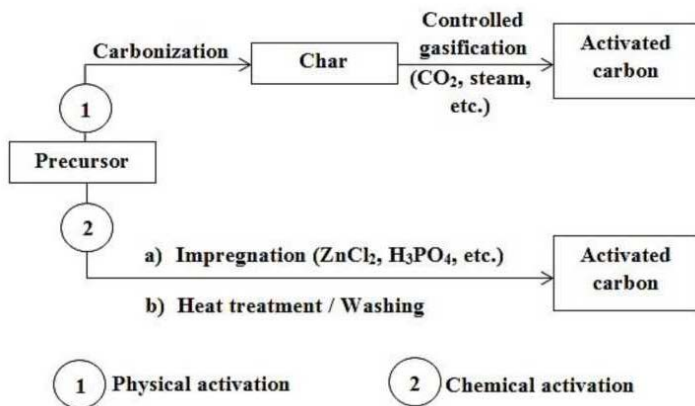


Рисунок 2.4: Получение активированного угля путем физической или химической активации

2.3.1 Влияние прекурсора

Выбранные прекурсоры должны иметь высокое содержание углерода и низкое количество неорганических соединений, чтобы получить лучший выход в процессе карбонизации. В связи с разнообразием прекурсоров, получаемые материалы также разнообразны. Сначала, в зависимости от того, является ли сырье природным или синтетическим, выбирается процесс активации. Как правило, химическая активация предпочтительна для лигноцеллюлозных материалов, в то время как физическая активация предпочтительна при работе с синтетическими полимерами. Однако все лигноцеллюлозные материалы не приводят к одинаковым свойствам получаемого продукта. Действительно, исследования показали, что использование одинаковых условий подготовки (активирующий агент, режим активации, температура карбонизации...) с различными природными прекурсорами дает активированные угли с различными адсорбционными и физическими свойствами [48]. Это можно объяснить составом исходного материала. Фактически, материалы на основе лигноцеллюлозы состоят из целлюлозы, гемицеллюлозы и лигнина в различных пропорциях, которые контролируют состав конечного продукта и, следовательно, его свойства [74]. Это

наблюдение совпадает и при сравнении активированных углей, полученных одним и тем же способом с использованием природных и синтетических материалов [75; 76]. Кроме того, сообщалось, что исходный материал влияет на механические свойства получаемых активированных углей. Действительно, угли, приготовленные из скорлупы орехов и бурого угля, обладают большей твердостью, чем угли, приготовленные из древесины [77]. Соответственно, информация, собранная в результате нескольких исследований, подтверждает, что тип прекурсора является одним из наиболее важных параметров, которые определяют свойства производимого активированного угля, следовательно, его применения.

2.3.2 Влияние активирующего агента

Выбор активирующего агента (при химической или физической активации) влияет на текстурные и функциональные свойства полученного углерода.

Природа активирующего агента влияет главным образом на развитие пористости. Для сравнения, $ZnCl_2$ образует как широкие однородные микропоры, так и мелкие мезопоры, H_3PO_4 , по существу, дает гетерогенную микропористость с некоторыми более крупными мезопорами и даже макропорами, тогда как KOH обычно производит активированные угли в виде порошка с узким распределением пор по размерам. Более того, выходы, полученные с H_3PO_4 и $ZnCl_2$, обычно составляют около 44% по сравнению с примерно 25% с KOH (40).

Эти различия обусловлены различием в механизмах, задействованных во время активации. Использование $ZnCl_2$ может способствовать извлечению молекул воды из лигноцеллюлозных структур исходных материалов или предшественников. Как правило, $ZnCl_2$ используется в более высоких концентрациях, чем H_3PO_4 , из-за его более низкой кислотности. Сообщается, что пористость, создаваемая $ZnCl_2$, обусловлена пространством, оставленным этим реагентом после промывки. H_3PO_4 может химически соединиться внутри лигноцеллюлозных структур. Было высказано предположение, что H_3PO_4 отделяет основной

компонент матрицы сырья и вызывает его частичную деполимеризацию, приводящую к снижению механической стойкости. За этим следует обезвоживание и конденсация, приводящие к образованию большего количества ароматических и реакционноспособных продуктов. Кроме того, присутствие фосфатов индуцирует сшивание. С другой стороны, действие КОН аналогично реакции Крафта, приводящей к фрагментации и солюбилизации компонента предшественника (лигнина и гемицеллюлозы в случае лигноцеллюлозных материалов) [78; 40].

Несмотря на тот факт, что $ZnCl_2$ производит углерод с большей площадью поверхности, чем H_3PO_4 , использование последнего является более предпочтительным, поскольку оно обеспечивает более простой способ извлечения углеродного продукта на стадии обработки, где требуется только промывка водой, в то время как в случае $ZnCl_2$ требуется предварительная промывка HCl . Кроме того, $ZnCl_2$ может оказывать неблагоприятное воздействие на окружающую среду, и из-за возможного присутствия цинка полученные продукты не могут быть использованы в пищевой и фармацевтической промышленности [78].

В случае физической активации при сравнении эффекта наиболее распространенного активирующего агента CO_2 и пара было обнаружено, что использование CO_2 в процессе активации углеродного материала приводит к образованию узких микропор, в то время как пар расширяет начальные микропоры углерода. При высокой степени выгорания (обычно при высоких температурах) пар образует активированные угли с большим объемом мезопор и макропор, чем те, которые получают с помощью CO_2 . Следовательно, CO_2 создает активированные угли со значительными объемами микропор и более узким распределением микропор по размерам, чем те, которые активируются паром [56; 79]. Молина-Сабио и др. [80] сообщили, что диоксид углерода создает большее количество групп, выделяющихся в виде CO во время анализа программируемой температурой десорбции (ПТД), и эти группы термически более стабильны, чем те, которые образуются при активации паром.

Кроме того, обычно предпочтение отдается CO_2 из-за того, что с ним легко обращаться, а процесс активации можно легко

контролировать при температуре около 800°C из-за его низкой скорости реакции. Большая однородность размера пор также может быть достигнута при активации CO₂ по сравнению с паром [78].

2.3.3 Влияние температуры карбонизации

Температура карбонизации оказывает значительное влияние на текстурные и функциональные свойства конечного материала. В ходе многочисленных исследований было установлено, что повышение температуры карбонизации обычно приводит к увеличению текстурных свойств (площадь поверхности, объем микропор...). Однако это увеличение сопровождается снижением выхода активированного угля. Тем не менее, существует оптимальная температура, выше которой текстурные характеристики полученного материала снижаются. Это связано с сокращением или разрушением некоторых пористых стенок активированного угля, которые могут блокировать поры [81-83].

Повышение температуры карбонизации может влиять на природу и количество образующихся поверхностных групп. Действительно, при повышении температуры полученные активированные угли содержат меньше кислотных групп и больше основных [64; 84].

Необходимо знать, что оптимальная температура тесно связана с природой прекурсора, а также с типом используемого активирующего агента. Например, для получения лучших результатов ZnCl₂ и H₃PO₄ следует использовать при низкой температуре (400-500°C), тогда как КОН и NaOH должны использоваться при высокой температуре (> 700°C), поскольку последние действуют на продукт карбонизации сырья, а не на компоненты самого сырья, как в случае с ZnCl₂ и H₃PO₄ [40].

2.4 Модификация активированных углей

Ранее в разделе (2.2.3) упоминалось, что многие области применения активированных углей зависят от их различных текстурных и химических свойств. Следовательно, для того, чтобы сделать угли более эффективными и подходящими для их

предполагаемого применения, после их производства могут проводиться дополнительные обработки. В следующих разделах приведены наиболее распространенные виды последующей обработки активированных углей.

2.4.1 Модификации функциональных групп

2.4.1.1 Окислительные обработки

Окисление является одной из наиболее традиционных модификаций, используемых для активированных углей. Оно в основном используется для внедрения углеродно-кислородных поверхностных групп в АУ. Окислительная обработка осуществляется несколькими подходами с использованием окислительных агентов. Это включает сухие методы, основанные на использовании газов/паров, таких как кислород (воздух), пар, диоксид углерода, озон, оксиды азота...или влажные методы с использованием окисляющих растворов, таких как азотная кислота, перекись водорода (H_2O_2), персульфат аммония ($(NH_4)_2S_2O_8$), дихлоризоцианурат натрия (DCI) и сульфат калия (K_2SO_4) [40; 85-88].

Действие этих агентов различно. Действительно, сообщалось, что тип окисления оказывает значительное влияние на природу создаваемых кислородных функций. Действительно, окисление в газовой фазе увеличивает концентрацию гидроксидов и карбоксильных групп, тогда как при окислении в жидкой фазе образуются, прежде всего, карбоновые кислоты [89]. Пример этих различий можно найти в работе Дж. Харамильо и др. [85], где авторы показали, что окисление активированного угля сухим O_2 (воздух) и O_3 или влажным HNO_3 и H_2O_2 увеличивает содержание кислотных групп кислорода на поверхности, причем наиболее эффективными химическими агентами являются HNO_3 и O_3 , и приводит к образованию преимущественно карбоновых кислотных групп. Более того, Морено-Кастилья и др. в своем исследовании показали, что обработка $(NH_4)_2S_2O_8$ фиксировала меньшее количество как общего кислорода, так и поверхностных кислотных групп, чем обработка HNO_3 . Однако она дала кислотные группы с самой высокой кислотной силой [87].

Следует отметить, что такая обработка приводит к изменению как текстурных, так и химических свойств обработанного угля. Это зависит от самого активированного угля, от окислителей и условий окисления. Так, например, при обработке HNO_3 как правило, наблюдалось расширение микропористости и мезопористости углей при использовании низких концентраций окислителя. Сильное окисление условия привели к почти полному разрушению текстуры углеродов [86; 90]. Были предложены некоторые альтернативные методы увеличения кислотных поверхностных функциональных групп без нежелательного влияния на пористость. Так, окисление с O_3 , по-видимому, влияет на микропористость меньше, чем окисление O_2 [85], в то время как обработка кислородной плазмой может быть еще одним перспективным методом. [91]

Окислительная обработка обычно усиливает гидрофильный и кислотный характер активированного угля, что желательно в различных ситуациях, например, в электрохимических приложениях и при удалении аммиака [92; 93]. Кроме того, было обнаружено, что удаление тяжелых металлов (Zn(II) , Cr(III) , Cu(II) ...) из водных растворов усиливается присутствием кислородных поверхностных комплексов, таких как карбоксильные и гидроксильные группы [94- 97].

Более того, функциональные группы могут влиять на загрузку металла (например, Mo , Pt или Pd), когда углерод используется в качестве опоры катализатора для гетерогенного катализа, влияя на дисперсию металлов и каталитическое поведение системы [44]. Другой пример эффективности окислительной обработки наблюдался при адсорбции соединений серы в дизельном топливе в работе Чжоу и др. [98], где было обнаружено, что окисление HNO_3 является эффективным методом улучшения адсорбционных характеристик АУ за счет увеличения кислотных кислородсодержащих функциональных групп.

Однако этот характер может стать недостатком, когда вода конкурирует с адсорбентом, который необходимо удалить, особенно при адсорбции в газовой фазе при работе с летучими органическими соединениями [92; 99; 100]. В этом случае необходимы восстановительные процессы для уменьшения количества окисгенированных функций.

2.4.1.2 Восстановительные процедуры

Восстановительная обработка направлена на уменьшение сродства углеродов к полярным молекулам путем уменьшения количества кислородных поверхностных групп; таким образом, их поверхность становится более гидрофобной. Гидрофобизация может быть достигнута различными физическими и химическими методами.

Первые методы являются наиболее традиционными; они обычно основаны на термической обработке при высоких температурах в потоке бескислородного газа (N_2 , Ar, H_2 , пропен...) или обработке микроволнами [88; 99; 101]. В настоящее время второй тип подхода редко описывается в литературе. Он относится к покрытиям кремнийорганическими соединениями или фторированию фторуглеродами (C_2F_4 или C_2F_6) либо путем плазменной обработки поверхности, либо путем химической реакции (или пропитки) в жидкой или газовой фазе в случае кремнийорганических соединений (обычно триметилхлорсилан).

Хлорирование также является возможной процедурой, приводящей к увеличению гидрофобности углеводородов. [22; 89; 102]

Подобно окислительным процессам, восстановительные обработки также влияют на текстурные свойства активированных углей. Действительно, в большинстве случаев они связаны с уменьшением объема пор [103]. Поэтому для минимизации этого эффекта было изучено несколько новых подходов, как, например, в исследовании, предложенном Коснье и др. [102], где материалы сначала обрабатывались для того, чтобы предпочтительно представить гидроксильные функции поверхности. Затем на эти новые функциональные группы прививали кремнийорганическое соединение винилтриметоксисилан, что делало поверхность более гидрофобной при очень незначительных изменениях в пористости.

Уменьшение количества кислородных функциональных групп может быть очень выгодным в нескольких областях применения. Можно привести работу Фанг и др. [104], в которой количество адсорбированного триклозана из водного раствора было увеличено на термически восстановленных углях. С другой стороны, Оливейра и др. [105] показали, что восстановление H_2

активированного угля способствует разложению H_2O_2 и окислению органических соединений в водной среде. Более того, в исследовании Тазибет и др. [106] сообщалось, что термическая обработка азотом при различных температурах самодельного активированного угля увеличила время проскокарыва циклогексана в присутствии влаги, кроме того, кинетика адсорбции этого соединения была выше на обработанных образцах.

2.4.1.3 Другие гетероатомы

Многие другие гетероатомы могут влиять на свойства углерода и, следовательно, на его различные применения. Наиболее распространенными гетероатомами (помимо кислорода) являются азот (N) и сера (S), но другие атомы также влияют на эффективность углерода, например, бор (B) и фосфор (P).

Атомы азота действуют как полярные участки в структуре углерода. N-содержащие углероды демонстрируют более высокую полярность поверхности, чем углероды без азота. В отличие от кислорода, только очень небольшое количество азота может быть включено в качестве функциональных элементов, которые, однако, могут давать основность на поверхности [22; 92]. Возможные структуры образующихся азотных функциональных элементов включают амиды, имидазы, лактамы, пиррольные и пиридиновые группы [107].

Азотсодержащие функциональные группы могут быть введены путем реакции с азотсодержащими реагентами (такими как аммиак, азотная кислота и амины) или карбонизации/активации богатых азотом углеродных прекурсоров, таких как полиакрилонитрил, меламин, хинолиновая смола и т.д. [107; 108].

Благодаря своим особым свойствам азотсодержащие пористые угли применяются во многих областях, включая защиту природной среды путем удаления сернистых соединений, таких как сероводород, оксиды азота и углекислый газ, или очистку сточных вод путем удаления ионов тяжелых металлов, ароматических соединений и молекул красителей. Кроме того, они используются для хранения энергии и изготовления электродов для электрохимических конденсаторов, высокоемких

элементов и батарей. Они также могут быть использованы для катализа или в качестве опор для катализаторов [107; 109; 110].

В последние несколько лет пористые активированные угли, легированные серой, привлекли к себе большое внимание. Они уже зарекомендовали себя как универсальные функциональные материалы с широким спектром потенциальных применений, включая гетерогенный катализ, сорбцию (например, ртути), а также в области преобразования и хранения энергии. Внедрение поверхностных комплексов серы на углерод обычно осуществляется в атмосфере различных сульфурлирующих агентов; среди прочих наиболее распространенными являются следующие источники S-: H_2S (вероятно, самый важный), элементарный S, CS_2 , DMDS (диметилдисульфид), SO_2 , Na_2S или полисульфид [111- 113].

Углерод, легированный бором и фосфором, является относительно новым материалом, который также используется, в частности, в энергетических приложениях, таких как топливные элементы, батареи, хранение водорода или суперконденсаторы. Материалы, легированные В и Р, получают с помощью обработки борной кислотой, трихлоридом бора и хлоридом фосфорила или метилфосфоновой кислотой соответственно [114; 115].

2.4.2 Пропитка

Пропитка заключается в контакте твердого тела с жидкостью, содержащей компоненты, которые должны быть нанесены на поверхность. Вид конечного продукта зависит от природы обоих реактивов (жидкости и твердой поверхности), а также от условий работы. Основными параметрами, влияющими на жидкость, являются рН, природа растворителя, природа и концентрация растворенных веществ, подлежащих пропитке. рН влияет на ионизацию и, во многих случаях, на природу ионов, содержащих активные элементы. Другие параметры влияют на сольватацию. Основными свойствами твердого вещества являются текстура, природа функциональных групп (например, количество и сила кислотных и основных центров, изоэлектрическая точка), наличие обменных ионов и реакционная способность (поверхностное растворение в кислом или основном растворе и т.д.) [116].

Физическая адсорбция происходит во всех системах адсорбат-адсорбент, тогда как хемосорбция зависит от конкретной системы. Когда физическая адсорбция недостаточна для удержания некоторых веществ, таких как летучие соединения, обладающие значительным давлением паров, пропитка становится необходимой.

Поэтому целью пропитки определенными соединениями является создание активных участков на поверхности углерода, на которых может происходить химическая адсорбция вещества, подлежащего удалению.

Удерживание аммиака (NH_3) является хорошим примером в этом отношении; фактически, теплота адсорбции NH_3 на углеродсодержащих материалах охватывает широкий диапазон (от 20 до 150 кДж/моль), что делает возможным удержание этого газа как физической, так и химической адсорбцией. Однако на немодифицированных углеродах наблюдалась прогрессирующая десорбция с течением времени, то есть физические силы адсорбции недостаточно сильны для этого соединения. Это можно объяснить тем фактом, что размер молекул NH_3 мал по сравнению со средним размером пор атомов углерода. Следовательно, подготовленные материалы, предназначенные для удержания NH_3 , модифицируются различными процедурами пропитки [117].

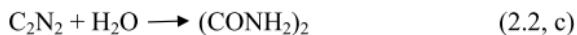
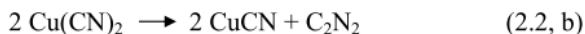
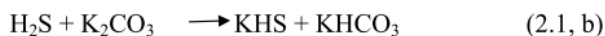
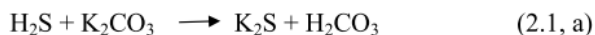
Пропитка может осуществляться ионами металлов или другими химическими веществами, в зависимости от целевого соединения. В таблице 2.2 приведены обычные результаты пропитки против широкого спектра опасных соединений [118; 119].

Эта область все еще изучается, и другие вещества и методы тестируются. Мы можем упомянуть некоторые примеры, такие как закрепление наночастиц гидроксида железа на АУ для удаления мышьяка (V) из воды [120] или удаления фосфора из сточных вод путем пропитки ферригидрита углеродом [121]. Пропитанный углерод также может быть использован для разложения красителей, таких как реактивная сажа 5, на активированном угле на основе MnO_2 [122]. Другим примером является сорбция SO_2 на активированном угле, пропитанном ионной жидкостью [123].

Таблица 2.2: Возможные пропитки для хемосорбции некоторых опасных соединений [118; 119]

Пропитка	Хемосорбция
Серная кислота	Аммиак, амины, ртуть
Фосфорная кислота	Аммиак, амины
Карбонат калия	Кислотные газы (HCl, HF, SO ₂ , H ₂ S, NO ₂), CS ₂
Оксид железа	H ₂ S, меркаптаны, COS
Йодистый калий	H ₂ S, PH ₃ , Hg, AsH ₃ , радиоактивный I ₂ и CH ₃ I
Триэтилендиамин	Радиоактивный I ₂ и CH ₃ I
Сера	Ртуть
Перманганат калия	H ₂ S (в отсутствие O ₂)
Оксид марганца (IV)	Альдегиды
Серебро	PH ₃ , AsH ₃ , бактерии
Медь	H ₂ S, HCN в сигаретных фильтрах
Соли меди	PH ₃
Оксид цинка	HCN
Содамиды/амины	Хлор

Ниже приведены два примера адсорбции с реакциями. Уравнения 2.1 иллюстрируют возможные реакции, происходящие на активированном угле, пропитанном K₂CO₃, при адсорбции H₂S [124]. В то время как уравнения 2.2 показывают реакции на угле, пропитанном медью (Cu(II)), который находится в контакте с потоком воздуха, содержащим HCN. CuO присутствует на поверхности угля [125].



Более подробное обсуждение эффективности и важности пропитки активированного угля для удержания опасных соединений будет рассмотрено в главе 3.

2.5 Регенерация

По окончании процесса адсорбции адсорбенты насыщаются и подлежат утилизации. В промышленных масштабах, где используются значительные объемы адсорбентов, возможность регенерации отработанного адсорбента имеет большое значение с экономической и экологической точек зрения. Регенерация (также называемая реактивацией) отработанных активированных углей может осуществляться различными методами, в основном термической, химической, электрохимической и паровой регенерацией. Другие, относительно недавние методы опробованы; речь идет о микроволновой и биорегенерации.

Выбор метода регенерации зависит от приоритета регенерации. Если требуется восстановление адсорбата или адсорбента и адсорбата, обычно используются физические способы регенерации, например, термические, под давлением, в вакууме, микроволновые печи и т.д. Если требуется извлечение адсорбента или извлечение адсорбента с разрушением адсорбата, тогда может быть предпочтительна окислительная или химическая регенерация. Это не жесткое и быстрое правило, но техно-экономика обычно доминирует при выборе процедуры регенерации. В целом, выбранный метод регенерации должен обеспечивать следующие критерии:

- максимально возможная степень десорбции адсорбированного соединения;
- минимально возможная эрозия и механическое разрушение используемого адсорбента;
- легкий доступ и экологическая безопасность используемых регенерирующих агентов;
- простота отделения извлеченных или удаленных соединений от десорбата;
- неизменный качественный состав десорбируемых компонентов [126].

Следует знать, что регенерация пропитанных активированных углей все еще очень сложна. На самом деле, нет четких ответов на проблему повторного использования пропитанных сорбентов. Есть несколько сообщений, посвященных регенерации с использованием лучей $\gamma(\text{Co}^{60})$ в атмосфере азота или

воздуха. Сообщалось также о попытке регенерации пропитанных углеродных сорбентов с помощью различных процедур. Действительно, было протестировано использование растворов перекиси водорода, водных или аммиачных растворов KMnO_4 , потока аммиака, воздуха, кислорода или смеси этих газов или даже ультразвука. Наилучшие результаты регенерации были получены при применении смеси H_2O_2 и $\text{NH}_{3\text{aq}}$, а также при использовании растворов KMnO_4 . Однако промышленное применение последней процедуры не было положительным [127].

В следующих параграфах мы приводим описание наиболее часто используемых методов утилизации отработанного активированного угля.

2.5.1 Термическая регенерация

Этот метод заключается в воздействии на отработанный активированный уголь температуры до 800°C в условиях слабого окисления или инертности [128]. Процесс обычно состоит из следующих 4 этапов:

1. сушка, при которой удаляются высоколетучие адсорбаты (при температуре до примерно 200°C);

2. испарение летучих адсорбатов и разложение нестабильных адсорбатов с образованием летучих фрагментов (примерно от 200 до 500°C);

3. пиролиз нелетучих адсорбатов (при температуре от 500 до 700°C), в результате которого на поверхности активированного угля осаждается углеродистый остаток;

4. селективное окисление пиролизованного остатка (при температуре около 700°C и выше) паром, диоксидом углерода, любым другим окисляющим агентом или любой комбинацией вышеперечисленного.

Адсорбаты, связанные с отработанным углем, могут быть удобно классифицированы в соответствии с их реакциями, которые бывают следующих типов:

Тип I: Летучие органические соединения, которые первоначально были адсорбированы на активированном угле, но не были

необратимо связаны с активными участками поверхности, подвергаются термической десорбции. Это относится к толуолу или нитробензолу.

Тип II: Органические соединения, которые недостаточно летучи для термической десорбции и/или которые прочно связаны с участками поверхности, подвергаются термическому разложению (растрескиванию) и образуют летучие фрагменты. Тетраэтиленгликоль и гексановая кислота относятся к этой категории.

Тип III: Остальные соединения подвергаются пиролизу, и углеродистый остаток осаждается одновременно при температуре около 800°C. Соединения, участвующие в этом типе реакции, являются наиболее важными в процессе регенерации, поскольку углеродистый остаток должен удаляться избирательно путем эндотермического окисления паром или двуокисью углерода при сравнительно высоких температурах (выше 800°C). Фенол и метиленовый синий являются примерами таких соединений [129].

Термическая регенерация – это простой процесс, который обеспечивает хорошее извлечение отработанных адсорбентов, однако он требует много энергии и времени. Кроме того, нагрев приводит к значительному ухудшению структуры пор и механических свойств углерода [128]. Следовательно, сообщалось, что этот метод обычно приводит к непрерывной потере адсорбционной способности и площади поверхности на 5-15% за цикл [130]. Кроме того, сообщалось о выделении возможных опасных соединений во время обработки [131]. Тем не менее, для этой последней критики исследование, предлагающее использовать второй реактор для обработки выделяющихся газов, могло бы стать решением [132].

2.5.2 Химическая регенерация

Химическая технология включает обработку углерода путем экстракции растворителем кислотами, щелочами, органическими растворителями или комбинациями таких обработок. Различные химические методы могут эффективно восстанавливать активность отработанного углерода, из которого необходимо удалять

или извлекать только отдельные или определенные адсорбаты. В таких случаях для специфической десорбции рассматриваемых адсорбатов используются соответствующие растворители и/или химические вещества. Следовательно, эффективность этого метода зависит от растворимости и реакционной способности адсорбатов с химическими реагентами.

Несмотря на отсутствие значительного повреждения углеродной текстуры, этот процесс также имеет недостатки. Действительно, необходимо учитывать дополнительные затраты на удаление экстрагента после десорбции [128; 131]. Кроме того, эффективность регенерации значительно снижается даже после нескольких циклов. Хан и др. объяснили это явление отложением кокса на внутренних стенках углерода, используемого для денитрирования и десульфуризации дизельного топлива, когда материал подвергался химической регенерации с использованием толуола [133].

2.5.3 Другие методы

Выше мы упоминали наиболее часто используемые методы регенерации в промышленных масштабах. Другим широко используемым методом является регенерация пара. Он основан на нагревании слоя адсорбента паром, что позволяет десорбировать загрязняющие вещества из адсорбента. Этот метод особенно эффективен с гидрофобными органическими веществами [126; 131].

В течение последних нескольких лет микроволновое облучение привлекло внимание как жизнеспособный инструмент для регенерации из-за его способности нагреваться на молекулярном уровне и быстрых тепловых реакций (иногда требуется всего несколько минут). Кроме того, микроволновая регенерация предлагает потенциальные преимущества по сравнению с обычной обработкой за счет быстрого и точного контроля температуры и возможной экономии времени и энергии [128].

Мокрое окисление и усовершенствованный процесс окисления – это еще один метод, основанный на разложении загрязняющих веществ в водной среде с образованием менее токсичных веществ. Усовершенствованное окисление основано

на образовании реакционноспособных радикалов в водном растворе. Эти свободные радикалы, в основном *ОН, способны очень быстро окислять большинство органических соединений, которые присутствовали бы в жидкой фазе. H_2O_2 является одним из наиболее часто используемых веществ для образования *ОН в воде. Образование *ОН в результате разложения H_2O_2 обычно вызывается ультрафиолетовым излучением, ультразвуком или соответствующими катализаторами [131; 134].

Биогенерация использует микроорганизмы для регенерации активированного угля. Эти микроорганизмы используют доступные органические субстраты (загрязняющие вещества) для выработки энергии. Во время этого процесса они генерируют эквивалентные протоны и электроны, которые переносятся на подложки, чтобы окончательно расщепить их на более простые молекулы или ионы, такие как CO_2 или метан [131]. Хотя этот метод является экономически обоснованным, он обычно требует длительного времени реакции и остается трудным для применения в промышленных масштабах.

Все методы, описанные в этом разделе, имеют свои преимущества и недостатки. Нужно найти компромисс для большей выгоды от выбранного подхода. Учитывая тот факт, что подготовленные углероды в этой книге в основном представляют собой пропитанные углероды, их регенерация не была бы эффективной, если бы они использовались с неорганическими газами, поскольку преобладающим механизмом является химическая адсорбция. Однако, когда эти материалы используются для удержания летучих органических соединений, термическая или микроволновая регенерация может быть очень хорошим методом их извлечения.

2.6 Заключение

Активированный уголь является наиболее часто используемым адсорбентом. Его первые применения датируются более чем 2000 годами. Этот аморфный материал обладает важными пористыми свойствами и разнообразным химическим составом поверхности. Эти два типа свойств могут быть изменены и

скорректированы в соответствии с потребностями предполагаемых применений. Следовательно, необходимо знать влияние различных условий синтеза, а также методы модификации химического состава поверхности (восстановление, окисление и т.д.). Для определенных типов применений, таких как адсорбция высоколетучих соединений, пропитка металлов, таких как Си или Мо, имеет важное значение.

Таким образом, активированный уголь – это материал с разнообразными свойствами, который можно изменять, что делает его универсальным. Это позволяет использовать его в нескольких областях, таких как защита от токсичных агентов. Этому будет посвящена следующая глава.

Глава 3

ЗАЩИТА ОТ ХИМИЧЕСКИХ ТОКСИЧНЫХ ВЕЩЕСТВ

3.1 Введение

Химическое вещество считается токсичным, если оно может в низких или средних дозах повлиять на здоровье человека, вызывая тошноту, головные боли, головокружение, раздражение кожи, нарушение дыхания, заболевания или смерть. Он также считается токсичным, если наносит вред экосистеме.

Риск испытать вредное воздействие этих соединений может быть случайным или преднамеренным. Случайное высвобождение обычно происходит в промышленности и лабораториях во время манипуляций с соединением или в результате нежелательной реакции других соединений. С другой стороны, преднамеренные выбросы в большинстве случаев связаны с использованием в качестве боевых отравляющих веществ.

Воздействие опасных соединений может происходить в различных средах (жидких, твердых, газовых), однако в этой главе мы особо выделим риски, связанные с химическими веществами, содержащими пары / газы, поскольку материалы, подготовленные в этой монографии, предназначены для применения в газовой фазе.

Соответственно, настоящая глава будет разделена на два основных раздела. Первый будет посвящен классификации различных токсичных веществ и их вредному воздействию. Второй раздел будет посвящен различным процедурам защиты от этих химических веществ.

3.2 Тип токсичных веществ

3.2.1 Промышленные токсичные газы

Промышленные токсичные газы не предназначены для причинения вреда и имеют другое происхождение. Действительно, химическая промышленность, которая производит ингредиенты для сельского хозяйства (удобрения и т.д.), фармацевтическая промышленность или отрасли, производящие продукты повседневной жизни (отбеливатель и т.д.), нефтехимия, которая занимается переработкой нефтепродуктов или хранением и т.д., являются теми, которые могут генерировать промышленные токсины.

Природа этих стоков различна. Это могут быть кислоты, щелочи, органические растворители, сернистые соединения, фосфорорганические соединения (ФОС) и т.д. Упомянутые вещества вызывают эффекты. Действительно, они могут быть удушающими сернистые вещества различные (например, соединения), нейротоксичные (например, ФОС) или цитотоксичные (например, цианиды). Кроме того, некоторые распространенные промышленные газы (H_2S , SO_2 и NH_3) могут быть опасными для работников на рабочем месте или на открытом воздухе для других людей.

В разных регионах было зарегистрировано несколько несчастных случаев, связанных с этими газами, к сожалению, иногда приводивших к гибели людей. Можно упомянуть, например, аварию в Омахе (США) в 1983 году, где рабочий очистных сооружений умер после длительного воздействия H_2S . Газ, содержащий высокие уровни H_2S , также убил 3 человек и еще 2 получили серьезные травмы в лагере в небольшом городке в Канаде в 2004 году [135; 136]. Аварии, связанные с выбросом SO_2 , также многочисленны. Самые известные из них – катастрофа в Энгисе (Бельгия) в 1930 году, где более 60 человек погибли, надышавшись загрязненным воздухом в результате смога, продолжавшегося несколько дней. Другой смог произошел в Лондоне (Великобритания) в 1952 году и стал причиной смерти нескольких сотен человек [137]. Облако аммиака, случайно выпущенное из передвижной цистерны, сожгло

растительность на протяжении 2 км и 450 м в ширину; было уничтожено 40 га луга, а также от 300 до 400 фруктовых деревьев и огородов. Много коров и домашних животных погибло в Лез Гранд-Армуаз (Франция) в 1969 г. [138]

Учитывая важность вышеперечисленных газов в промышленности, в следующих разделах дается краткое описание их основных применений и рисков, возникающих при возможном воздействии.

3.2.1.1 Сульфид водорода H_2S

Этот газ с запахом тухлого яйца широко используется в промышленности, например, для получения меркаптанов, других химических веществ, а также в горнодобывающей промышленности и металлургии. Природные источники H_2S различны; он присутствует, в частности, в угле, нефти и природном газе и образуется в результате анаэробной ферментации самых разнообразных органических веществ. Кроме того, многие виды промышленной деятельности могут выделять сероводород в результате химических реакций с соединениями серы. Поэтому, помимо обычного использования этого газа, существует множество обстоятельств, при которых работники могут подвергаться его воздействию, в частности:

- работа в выгребных ямах, канализации и очистных сооружениях, в частности, во время кислотной обработки, например, при введении сильной кислоты в поток сульфидсодержащих отходов [139];
- сбор и очистка природного газа;
- рафинация и крекинг богатых серой нефтей;
- вулканизация каучука.

Сероводород хорошо всасывается через дыхательные пути и очень мало через кожные пути. Он быстро распределяется в основных органах. Он вызывает несколько повреждений, в основном клеточную гипоксию. Фактически, воздействие H_2S на здоровье резко возрастает с увеличением дозы, начиная от запаха тухлого яйца (0,13-0,15 ppmv) до раздражения дыхательных путей, глаз и горла (100 ppmv), паралича обонятельного нерва (150 ppmv) и комы (1000 ppmv).

Воздействие высоких концентраций может быть чрезвычайно опасным и привести к немедленному коллапсу или смерти. Действительно, H_2S является мощным ингибитором митохондриальной цитохромоксидазы, связываясь с трехвалентным железом порфирина. Цитохромоксидаза – это последний фермент в цепи цитохромов, который передает свои электроны кислороду, соединяя его с водородом с образованием воды. В присутствии сероводорода перенос электронов на кислород не может произойти. Следовательно, вся электронно-транспортная цепь блокируется, и тканевое дыхание, основной источник энергии, останавливается, вызывая гипоксию, которая повреждает органы с высоким содержанием кислорода, такие как мозг, почки и сердце [140; 141].

3.2.1.2 Диоксид серы SO_2

Диоксид серы имеет множество коммерческих применений, которые основаны на его функции в качестве кислоты, восстановителя, окислителя или катализатора. SO_2 используется в больших количествах в качестве промежуточного продукта при производстве серной кислоты, в качестве отбеливающего агента в бумажной промышленности, в качестве антипаразитарного и антисептического агента в пищевой промышленности, а также при хранении зерна и переработке вина.

Подавляющее большинство выбросов SO_2 приходится на котлы электростанций, работающие на ископаемом топливе, а также на [142]:

- окисление серы, сульфиды;
- термическое восстановление сульфатов металлов;
- сжигание топлива и углей;
- разложение тиосульфатов, тионатов.

Как и H_2S , воздействие SO_2 является вредным. Вкратце, основными последствиями воздействия диоксида серы для здоровья являются раздражение слизистых оболочек, горла, пищевода и глаз; рефлекторный кашель; увеличение частоты дыхания, связанное с уменьшением глубины дыхания; уменьшение потока слизи из носа. Гидратированные производные (серная кислота или сульфиты) могут оказывать мутагенное и

генотоксическое действие. В одном профессиональном исследовании частота хромосомных aberrаций была значительно повышена среди работников завода по производству сульфитной целлюлозы в Швеции. Было обнаружено, что это увеличение связано в основном с воздействием диоксида серы (кипячение сульфитной целлюлозы и обращение с серной кислотой), а не с хлором и пылью на других рабочих местах на заводе [143; 144].

3.2.1.3 Аммиак NH_3

Аммиак способствует удовлетворению потребностей живых организмов в питании. Он представляет собой одно из наиболее широко используемых химических веществ, а также является важным источником азотсодержащих видов в атмосфере. Выброс аммиака в атмосферу происходит из природных источников, таких как отходы животноводства и микроорганизмы в почве, и антропогенных источников, включая сельскохозяйственную промышленность (производство удобрений), обрабатывающую промышленность (аммиак и кокс), холодильные системы, пищевую промышленность, обработку резины, производство кожи и очистные сооружения. В последнем случае, например, NH_3 выделяется при добавлении сильного основания, такого как каустическая сода, в поток отходов, содержащий гидроксид аммония [139; 145; 146].

Воздействие значительных уровней NH_3 оказывает неблагоприятное воздействие на здоровье. По данным Управления по охране труда и здоровья (УОТЗ), наименьшее количество аммиака, которое раздражает глаза, нос и горло наиболее чувствительных людей, составляет 50 ppmv. Значимость поражений зависит от концентрации и времени контакта [147; 148]:

Вдыхание от 700 до 1700 ppmv приводит к кашлю, бронхоспазму и боли в груди наряду с сильным раздражением глаз, кожи и слезотечением;

При уровне более 5000 ppmv аммиак вызывает химический бронхит, скопление жидкости в легких, химические ожоги кожи и потенциально смертелен.

3.2.2 Химические боевые отравляющие вещества (БОВ)

Согласно Организации по запрещению химического оружия (ОЗХО), термин «химическое оружие» может также применяться к любому токсичному химикату или его прекурзору, который может вызвать смерть, ранение, временную недееспособность или сенсорное раздражение посредством своего химического действия. Боеприпасы или другие средства доставки, предназначенные для доставки химического оружия, как заполненные, так и незаполненные, также сами считаются оружием [149]. По сути, боевые токсичные вещества – это «улучшенные» промышленные токсичные вещества, направленные на убийство большого количества людей!

Опасные материалы химического происхождения были частью эволюции и использовались в качестве оружия и для убийства на протяжении более двух тысячелетий. Об их использовании во время войны сообщалось еще со времен Древней Греции и Рима, хотя их воздействие было относительно ограниченным из-за ограниченности знаний в то время.

В течение 19 века быстрый прогресс в области химии и развитие химической промышленности сопровождались тяжелыми несчастными случаями с опасными химическими веществами. Расширение знаний об их токсикологическом действии и возможность крупномасштабного производства опасных химических веществ послужили основой для их первого применения в качестве оружия массового поражения во время Первой мировой войны. Это событие также ознаменовало начало постоянно растущих усилий по разработке все более эффективных химических агентов и опасных соединений, включая соответствующие системы доставки для их использования в военных действиях. Если в те времена осознание угрозы со стороны химических и биологических боевых агентов ограничивалось военной сферой, то разработка несколькими обладателями химического оружия систем доставки на большие расстояния способствовала восприятию нового измерения угрозы, в том числе и для гражданского населения [150].

3.2.2.1 Классификация боевых отравляющих веществ (БОВ)

БОВ могут быть классифицированы различными способами:

- с точки зрения химической структуры, основными категориями являются сероорганические, фторорганические, фосфорорганические и арсенические соединения;

- исходя из их летучести, фосген, цианистый водород и хлор являются летучими агентами, в то время как сернистый иприт и большинство нервно-паралитических агентов менее летучи.

Однако наиболее распространенной классификацией является классификация по воздействию на человека на: нервно-паралитические агенты, агенты крови, везиканты (волдыри), раздражающие и инкапацирующие агенты (лакриматорные) [149; 150].

3.2.2.1.1 Раздражающие и инкапацирующие агенты

Этот класс химических агентов предназначен для того, чтобы вывести из строя подвергшихся воздействию людей, не причиняя им постоянного вреда или смерти. До появления на поле боя во время Первой мировой войны таких смертельных агентов, как хлор и фосген, использовалось несколько преимущественно раздражающих агентов (*harassing agents*). Первое применение раздражающего вещества в полевых условиях произошло в августе 1914 года, когда французские войска использовали этилбромоацетат. Это применение было основано на положительном опыте французской полиции с винтовочными патронами и ручными гранатами, начиненными этим химическим веществом до Первой мировой войны. Несколько тысяч ирритантов (раздражающих веществ) были испытаны и использованы на поле боя различными воюющими сторонами во время Первой мировой войны. Эти соединения могут быть слезоточивыми газами (также используемыми для борьбы с беспорядками), рвотными средствами и психоделическими агентами.

Большинство этих агентов на самом деле являются жидкими или твердыми аэрозолями. Примерами являются рвотное

средство адамсит (10-хлор-5,10-дигидрофенарсазин), слезоточивые газы (орто-хлорбензальмалонитрил) или (хлорацетофенон), которые до сих пор используются для борьбы с беспорядками и гражданской обороной, а также психоделические агенты (лизергиновая кислота-этиламин) или хинуклидинол [118; 150].

3.2.2.1.2 Везиканты или средства от волдырей

Первая группа смертельных агентов воздействует как через дыхательную систему, так и через кожу, вызывая раздражение, приводящее к образованию волдырей. Эти вещества вызывают сильные внутренние (легкие) и внешние (глаза, кожа) ожоги. Их действие направлено на клетки, которые быстро делятся: эпидермис и кроветворную систему. Кроме того, большинство из этих веществ являются подтвержденными или предполагаемыми канцерогенами и обладают мутагенным действием. Самым известным агентом этой группы является иприт (бис(2-хлорэтил)сульфид или иприт). В то время как токсический потенциал большинства других химических агентов, применявшихся в Первой мировой войне, был признан в ходе их промышленного использования (например, хлора и фосгена), иприт был специально разработан в качестве боевого отравляющего вещества. Это был первый агент, предназначенный для поражения солдат в масках, вызывая поражения кожи и кожного покрова. Были разработаны и использованы другие везиканты, такие как азотные иприты (HN-1 или 2-хлорэтиламин, HN-2 и HN-3) и льюизиты (L1 или 2-хлорвинилдихлорарсин, L2 и L3), оксим фосгена. Эти химические вещества обладают довольно низкой летучестью, что придает им определенную стойкость: при использовании они загрязняют людей, материалы и окружающую среду, что приводит к длительному воздействию на здоровье [118; 150-153].

3.2.2.1.3 Средства, повреждающие легкие (удушающие средства)

Эти агенты повреждают легкие, раздражают глаза и дыхательные пути. Они также действуют на альвеолы, вызывая

острый отек легких. Хлор был первым газом из этой категории, который был использован немецкими войсками. Использовались и другие вещества, такие как фосген (COCl_2) и хлорпикрин (CCl_3NO_2). Они обычно выпускались из баллонов и снарядов. Фосген и смеси фосгена с хлором давали самые высокие показатели смертности по сравнению с другими химическими агентами, применявшимися во время Первой мировой войны. В настоящее время фосген (и большинство других соединений) является важным промышленным химическим веществом, поскольку он необходим для производства многочисленных химических и фармацевтических препаратов [118; 150; 152].

3.2.2.1.4 Агенты крови

Эти агенты переносятся кровью ко всем тканям организма, где агент блокирует окислительные процессы, связываясь с оксидазой цитохрома, не позволяя клеткам использовать кислород, что приводит к клеточной аноксии. При поражении центральной нервной системы дыхание прекращается, а система кровообращения разрушается. Во время двух войн использовались синильная (коклюшная) кислота, арсин и хлористый цианоген. Последний был потенциальным разрушителем масок для японских масок в условиях повышенной влажности. Как и чокерные агенты, большинство агентов крови широко используются в промышленности [118; 150; 152].

3.2.2.1.5 Нервно-паралитические вещества

Нервно-паралитические вещества представляют собой фосфорно-органические соединения (ФОС). Они очень токсичны; их действие основано на ингибировании ферментов холинэстеразы. Последние отвечают за гидролиз ацетилхолина, химического нейротрансмиттера. В результате ингибирования происходит накопление ацетилхолина в холинергических синапсах, что приводит к чрезмерной стимуляции и передаче нервного импульса, приводящей к разрушению центральной нервной системы. Среди десятков произведенных соединений наиболее

токсичными являются следующие: (изопропилметилфосфонофторидат) (Зарин), (этил N,N-диметилфосфор-амидоцианидат) (Табун), (О-пинаколилметилфосфонофторидат) (Зоман). Атропин может быть антидотом для этих агентов. Он был признан в немецких лабораториях и впервые стал применяться на жертвах несчастных случаев при разработке и производстве в ходе Второй мировой войны. [118; 150-154]

3.3 Защита от химических отравляющих веществ

При наличии этих различных рисков и зачастую смертельных угроз воздействия этих опасных химических веществ необходимо было подумать о средствах защиты, будь то на рабочем месте или во время военных действий. Для этого существует ряд материалов и оборудования для профилактики и защиты, которые можно разделить в зависимости от количества лиц, которым эта защита предоставляется, на коллективную и индивидуальную защиту. Меры защиты касаются защиты органов дыхания (фильтры) и тела (кожа, глаза).

3.3.1 Коллективная защита

Цель коллективной защиты – обеспечить пригодным для дыхания воздухом (свободным от токсичных веществ) группу людей, находящихся в замкнутом пространстве. Эти люди могут быть рабочими (например, в лаборатории, на заводе) или солдатами (например, в убежище, транспортном средстве). Этот тип защиты обеспечивается коллективными фильтрами. Для обеспечения чистоты воздуха в герметичном помещении, последнее должно находиться под избыточным давлением, чтобы гарантировать, что весь поступающий в помещение воздух пройдет через систему фильтрации. Для получения большей защиты обычно два фильтра размещаются последовательно, а между ними устанавливается специальное устройство обнаружения. Таким образом, первый фильтр может быть заменен сразу после обнаружения агента, т.е. насыщения фильтра, в то время как второй фильтр обеспечивает подачу чистого воздуха [118].

3.3.2 Индивидуальная защита

3.3.2.1 Защита тела (кожи)

А. Барьерный крем

После введения сернистого иприта во время Первой мировой войны защита всего тела стала жизненно необходимой. Поэтому среди используемых методов защиты были испытаны барьерные кремы. Однако эта защитная процедура оказалась малоэффективной, поскольку газ был проникающим, и войска не могли наносить крем непрерывно. Наилучший эффект наблюдался, когда крем наносился незадолго до нападения. В 1990-х годах интерес к барьерным кремам возродился. Однако в настоящее время от этого решения, похоже, полностью отказались.

Б. Защитная одежда

Первая защитная одежда была использована во время Первой мировой войны, когда обычная боевая одежда была пропитана химикатами. Позже появилась защитная одежда, содержащая активированный уголь, которая оказалась более эффективной [150].

В настоящее время защитная одежда усовершенствовалась и может использоваться как гражданскими лицами, так и военнослужащими. Защитная одежда обычно включает в себя костюм, перчатки и ботинки.

Костюмы изготавливаются либо из непроницаемых, либо из полупроницаемых (обычно называемых проницаемыми) материалов. Непроницаемые костюмы обычно используются в химической промышленности. Они обычно дешевле, чем проницаемые, и могут быть предназначены только для одного использования. Обычно испытания на проницаемость материалов, используемых при изготовлении защитных непроницаемых костюмов, проводятся в течение 8 часов (обычное рабочее время для гражданского лица). Необходимо знать, что если химический агент не проник в костюм за это время, то костюм считается непроницаемым для данного испытательного агента, но он может быть полностью проницаем для другого химического агента, поэтому технические характеристики костюма должны быть известны пользователю [155].

Военные защитные костюмы обычно относятся к проницаемому типу, они содержат слой адсорбента (обычно активированного угля), который играет роль барьера против токсичных веществ. Для военного применения есть важный параметр, который необходимо учитывать: минимизация теплового стресса; действительно, в непроницаемых костюмах тепло удерживается гораздо больше, что делает их гораздо менее комфортными, особенно когда военные могут быть вынуждены носить эту одежду в течение нескольких часов и даже дней. Ситуация, которая сильно отличается от ситуации в промышленности, когда рабочие надевают защитные костюмы непосредственно перед входом в загрязненную зону и довольно быстро покидают ее, что сдерживается законами о гигиене труда. Проницаемая одежда обычно состоит минимум из трех слоев:

- внутренний слой, который не способствует защите, а только выполняет функцию поддержки и повышает комфорт пользователя, избегая контакта со слоем активированного угля;

- внешний слой, обеспечивающий необходимую защиту от жидкостей и аэрозолей. Обычно это пластиковая мембрана с отличными жидкостноотталкивающими свойствами. Но она проницаема для паров (отсюда термин «полупроницаемая»), поскольку должна обеспечивать испарение пота (т.е. водяного пара) для ограничения теплового стресса;

- слой активированного угля, который адсорбирует токсичные пары. Он может быть доступен в различных формах (частицы активированного угля (нано), волокна активированного угля).

В последнее время многие исследования были направлены на повышение реакционной способности активированного угля или даже замену его другими материалами. Действительно, костюмы, содержащие активированный уголь, имеют такие недостатки, как относительно большой вес (до 2,5 кг) и удержание влаги, что приводит к дискомфорту. Поэтому возможными альтернативами являются волокна, ферментная деструкция или функционализированные полимеры [154; 156].

3.3.2.2 Защита органов дыхания

Защита органов дыхания имеет огромное значение, так как вдыхаемый воздух является основным требованием для любого человека. Ее можно обеспечить с помощью противогаза и канистры. Это оборудование обеспечивает защиту глаз, легких и других органов дыхания, тем самым обеспечивая доступ воздуха для дыхания. Поперечное сечение фильтра противогаза приведено на рисунке 3.1. Противогаз обычно изготавливается из резиновых материалов, в которые можно встроить респираторный картридж, глазные линзы для обеспечения видимости и клапан для выдыхательных устройств, чтобы облегчить разговор [125]. Дыхательный картридж или баллончик, прикрепленный к противогазу, содержит газовый фильтр (который обычно содержит активированный уголь) и аэрозольный фильтр.

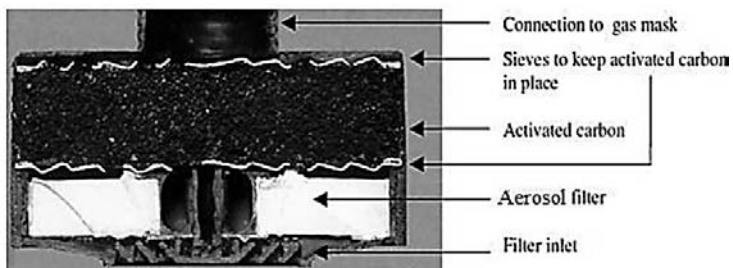


Рисунок 3.1: Изображение поперечного сечения фильтра противогаза [118]

Прежде чем достичь этого результата, противогаз прошел несколько этапов и со временем претерпел многочисленные модификации. В некоторых источниках упоминается, что первая защита органов дыхания была предложена Леонардо да Винчи в 15 веке. Он состоял из тонкой ткани, смоченной в воде для защиты от сульфида мышьяка и порошка зелени. Хотя некоторые предварительные противогазы были предложены позже в 19 веке (например, изобретенный в 1847 году Льюисом П. Хаслеттом противогаз, содержащий шерсть), первое использование противогазов против токсичных соединений имело место во время Первой мировой войны [150]. На рисунке 3.2 представлена

хроника эволюции противогазов во время Первой мировой войны до 1917 года.

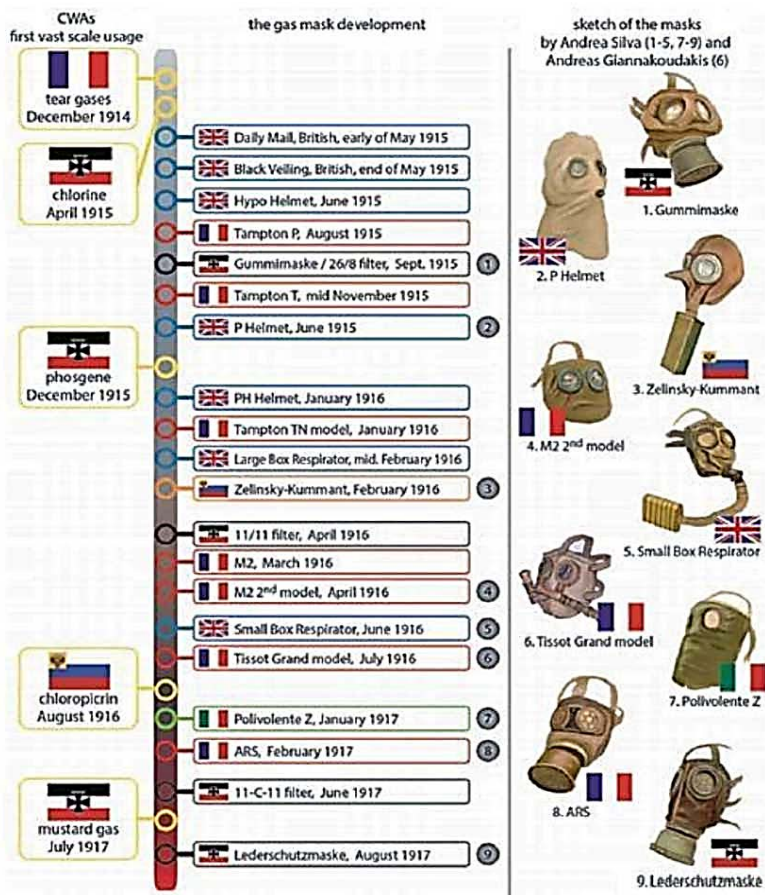


Рисунок 3.2: Хроника наиболее важных моделей противогазов и даты развертывания БОВ до 1917 года [149]

3.4 Как работает фильтр противогаза?

Когда пользователь противогаза дышит, воздух проходит через канистру, минуя сначала аэрозольный фильтр, а затем слой активированного угля. Эти два фильтра служат барьером для

токсичных соединений и подают пользователю чистый воздух см. рисунок 3.3).

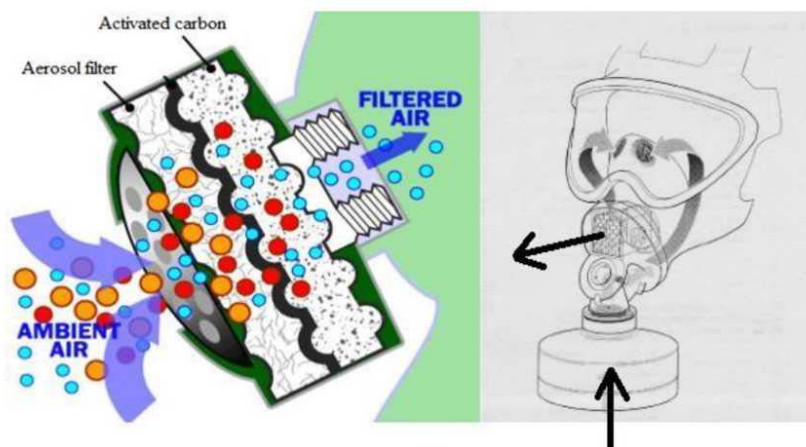


Рисунок 3.3: Диаграмма, иллюстрирующая работу фильтра противогаса [118; 157]

Аэрозольный фильтр представляет собой сложенный лист целлюлозы, стекловолокна или бумаги другого типа. Он задерживает мелкие частицы, находящиеся в воздухе (т.е. аэрозоли), обычно в диапазоне диаметров около 0,5-1 мкм. Это могут быть капли жидкости от химических агентов или биологические агенты, такие как споры и бактерии.

Вещества меньшего размера, которым удается пройти аэрозольный барьер, задерживаются слоем активированного угля. В зависимости от типа этих соединений (органические пары, неорганические пары/газы), механизм удержания различается. Как правило, органические пары (циклогексан, толуол, хлорбензол и т.д.) физически адсорбируются на угольном слое. В этом случае текстурные свойства углерода играют преобладающую роль для нейтрализации этих молекул. С другой стороны, если рассматривать случай высоколетучих паров и неорганических газов (HCN , H_2S , NH_3 и т.д.), их улавливание зависит не только от текстурных свойств, но и требует в некоторых случаях особой химии поверхности, а в других случаях пропитки. Поэтому нейтрализация этих молекул может

быть достигнута двумя способами. Самый простой способ – это установление реальной химической связи. Таким образом, молекулы газа связываются с пропитанными молекулами, которые, в свою очередь, прикрепляются к углероду. Другая возможность – химические реакции, такие как гидролиз, образование комплексов, каталитические реакции и окисление [118; 125]. Однако в результате этих реакций могут образовываться и другие летучие молекулы, иногда такие же токсичные или более токсичные, чем исходного соединения. Следовательно, все эти возможности должны быть приняты во внимание при подготовке активированного угля, предназначенного для включения в фильтр противогАЗа.

Первый эффективный и типичный углерод, используемый для военного применения, был разработан Дж.С. Ветцелем и Э.В. Фуллером и основан на их названиях; он был назван «Ветлерит». Существует несколько вариантов пропитки, представляющих целое семейство уэтлеритовых углеродов (см. таблицу 3.2). Самый популярный из них, ASC, был пропитан (в весовом проценте) хромом (2,5-3,5%), медью (6-8%) и серебром (0,02-0,05%) [118; 149]. Однако утилизация соли металлического хрома, используемой для пропитки активированного угля, может привести к серьезному отравлению людей и диких животных и может значительно ухудшить качество нашей окружающей среды. В поисках нетоксичной, неканцерогенной замены хрома было опробовано множество других металлических пропиток. Несколько металлов хорошо известны своей каталитической активностью, но они либо были токсичными (например, Ni, Co), плохо удерживали HCN и CNCl (например, Al, W), либо подвергались старению, как V. Наконец, наилучшие общие результаты были получены при пропитке медью, цинком и молибденом [118; 149; 158].

Таблица 3.2: Некоторые типы углерода ветлерита [118]

Тип	Пропитка
A	Cu
AS	Cu, Ag
ASC	Cu, Cr, Ag

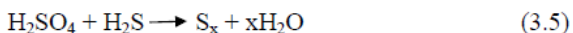
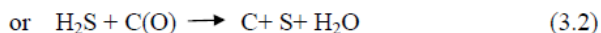
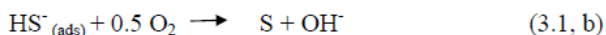
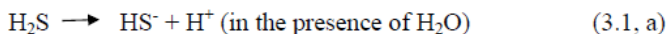
Тип	Пропитка
ASCT	Cu, Cr, Ag, ТЭДА*
ASV	Cu, Ag, V
ASM	Cu, Ag, Mo
ASZM	Cu, Ag, Zn, Mo
ASZMT	Cu, Ag, Zn, Mo, ТЭДА*

*ТЭДА: триэтилендиамин

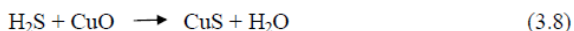
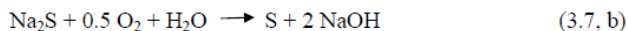
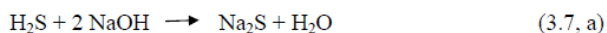
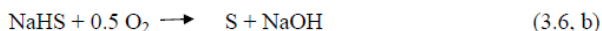
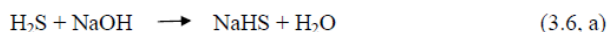
В следующих параграфах мы предложим возможные механизмы удержания некоторых нестойких (очень летучих) агентов на активированном угле. Эти соединения выбраны на основе тестов, проведенных в экспериментальных разделах.

Взаимодействие активированного угля с H₂S

Удержание H₂S на активированном угле может происходить по различным механизмам в зависимости от элементов, имеющихся на его поверхности. То есть, в случае непропитанного активированного угля эффективное удаление H₂S заключается в адсорбции и окислении молекул H₂S до элементарной серы и оксидов серы, и требует присутствия воды и кислорода (предварительно адсорбированного или из воздушного потока). В отсутствие водной пленки адсорбционная способность очень мала, и процесс удаления происходит в основном за счет физической адсорбции в микропорах. Поэтому могут происходить следующие реакции [157; 159]:

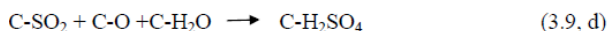


С другой стороны, если активированный уголь пропитан, например, каустической пропиткой (например, NaOH) [159] или пропиткой металлом (Cu) [160], H₂S может взаимодействовать с углем следующим образом:

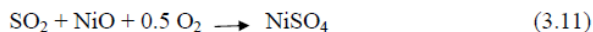
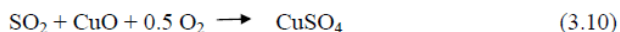


Взаимодействие активированного угля с SO₂

Удержание SO₂ аналогично удержанию H₂S, т.е. H₂SO₄ образуется в присутствии H₂O и O₂ в соответствии со следующими реакциями [157; 161].



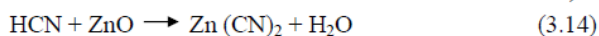
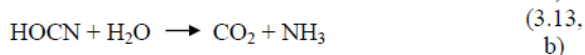
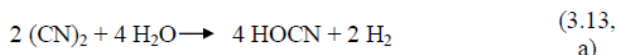
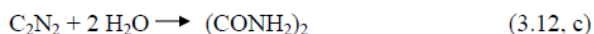
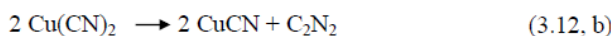
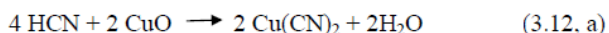
В случае пропитанного металлом угля адсорбция SO₂ приводит к образованию сульфатов металлов в присутствии O₂. Это имеет место в присутствии Cu или Ni, полученного реакциями (3.10) и (3.11) соответственно [162; 163].



Взаимодействие активированного угля с HCN

Для удержания HCN на активированном угле требуется пропитка металлом. В случае угля, пропитанного медью, нейтрализация этого соединения может происходить в несколько этапов, и обычно присутствия оксида меди (CuO) недостаточно. Действительно, реакция между HCN и CuO приводит к образованию (CN)₂, который также является токсичным. Следовательно, введение Cr(VI) было необходимо для решения этой проблемы. Однако, поскольку использование этого металла было невозможно, необходимо было найти альтернативу. Поэтому был введен молибден (Mo(VI)), который проявил синергический

эффект с Cu. Фактически, он может играть роль, аналогичную роли Cr(VI) [164]. Следовательно, реакции (3.12-3.13) основаны на тех же реакциях, что и в присутствии Cr(VI) [125; 157] и могут происходить в присутствии как Cu, так и Mo(VI). Другой альтернативой является пропитка углерода цинком (Zn(II)). Этот способ оказался эффективным против HCN. Реакция нейтрализации представлена (3.14) [165; 166], где образование (CN)₂ ингибируется, поскольку продукт реакции, в отличие от Cu(CN)₂, считается относительно стабильным.



Взаимодействие активированного угля с NH₃

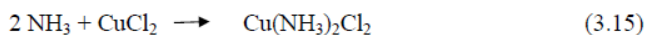
Аммиак является полярной молекулой с основными свойствами, поэтому можно ожидать, что кислотные участки активированного угля, такие как карбоксильные группы, играют важную роль в процессе адсорбции.

Действительно, было показано, что модификация активированного угля азотной кислотой, то есть введение кислородных поверхностных групп, значительно улучшает адсорбционное поведение NH₃ [93]. Более того, было установлено, что правильное сочетание pH поверхности, прочности, типа 10 кислотных центров (Бронстеда или Льюиса) и количество функциональных групп, присутствующих на поверхности углерода, является ключевым моментом в поглощении аммиака [146].

С другой стороны, присутствие воды либо в потоке газа, либо ранее осажденной на поверхности материала, может влиять на количество адсорбированного NH₃. Действительно, во многих

случаях наблюдалось, что присутствие влаги повышает адсорбционную способность. Это приводит к образованию водяной пленки на стенках пор адсорбентов, в которой аммиак легко растворяется из-за своей высокой растворимости в воде [93; 146].

Другой модификацией углерода, которая может повысить его эффективность по отношению к аммиаку, является пропитка металла. Следовательно, пропитка такими металлами, как Cr(II), Co(II), Cu(II) или Mo(VI), усиливала удержание аммиака [145; 146]. Действительно, в исследовании Badosz et al [146] образцы, пропитанные CuCl_2 , показали лучшие результаты в отношении NH_3 по сравнению с необработанными образцами. Реакция (3.15) была предложена в качестве одного из механизмов, происходящих во время удерживания аммиака, где образование комплексного хлорида диамина меди было доказано анализами DTG.



3.5 Срок службы угольного фильтра (испытания на проскок)

Эффективность фильтра из активированного угля оценивается по его адсорбционной способности и времени проскока по отношению к определенному соединению. Эти параметры имеют решающее значение, например, в случае угольного фильтра в противогазе; они определяют продолжительность защитного действия угольного фильтра для пользователя противогаса.

Время проскока (t_b) определяется как время, в течение которого нежелательное соединение проскакивается через слой адсорбента и достигает определенной, неприемлемой концентрации на выходе из слоя. С точки зрения применения, t_b является очень важной величиной для использования адсорбентного фильтра. Она представляет собой срок службы фильтра, т.е. время, в течение которого канистра остается эффективной при воздействии газа/пара. Знание этого параметра (t_b) необходимо для планирования обслуживания картриджа адсорбента путем его регенерации и / или замены.

Чтобы понять, как происходит проскок, мы можем рассмотреть процесс адсорбции в слое с макроскопической точки зрения.

Предположим, что C_0 – это концентрация растворенного вещества (в этой работе паровой/газовый загрязнитель) в воздухе входящего потока, а C – его концентрация в объеме жидкости в любом осевом положении в слое z , а L – общая длина слоя. Концентрация адсорбата в твердом теле, находящемся в равновесии с питанием (т.е. насыщенный слой), равна q_0 . Концентрация растворенного вещества в адсорбенте равна q в осевом положении z в слое. Соответствующая локальная безразмерная концентрация растворителя в слое равна $x=q/q_0$, а при насыщении $x=1$ (см. рисунок 3.4).

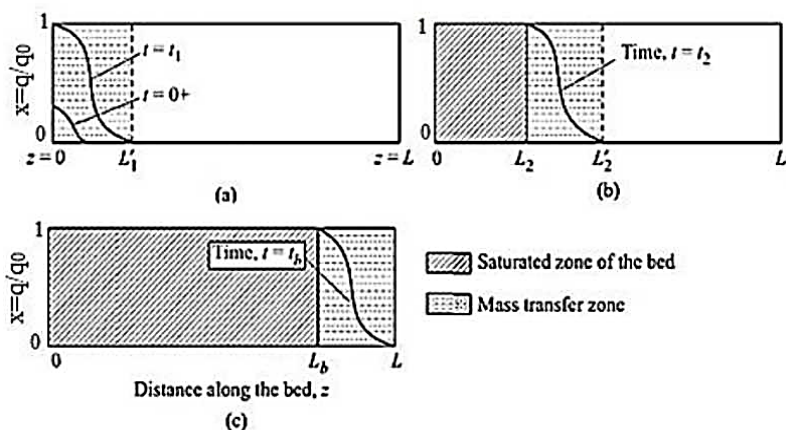


Рисунок 3.4: Зона массопереноса в уплотненном слое [13]

Когда начинается подача сырья в свежий слой, начальная скорость адсорбции, особенно вблизи входа в слой, является быстрой. По мере прохождения газа через слой концентрация растворенного вещества изменяется вследствие его адсорбции твердым телом. Это изменение является функцией времени и положения вдоль слоя, т.е. $C=C(z,t)$. Профиль концентрации в моменты времени $t=0+$ и $t=t_1$ показан на рисунке 3.4 (a). При очень малом времени ($t=0+$) ни одна часть слоя не насыщена, тогда как при более позднем времени $t=t_1$ слой становится насыщенным вблизи входа. Участок $0 < z < L_1'$ называется зоной массопереноса (ЗМП). За пределами $z=L_1'$ адсорбция не происходит, т.е. при $z > L_1'$ слой остается свежим, как и в начале.

Эта зона «частичного насыщения» перемещается через слой в направлении потока с определенной скоростью, которая преимущественно определяется скоростью подачи колонны, загрузкой сорбата и емкостью сорбента. Поскольку поток сырья и адсорбция продолжают происходить одновременно, часть слоя через некоторое время насыщается. Таким образом, в момент времени t_2 участок слоя длиной L_2 становится насыщенным, и дальнейшая адсорбция на этом участке не происходит (рисунок 3.4 (b)). ЗМП продолжает двигаться вдоль слоя со временем подобно волне, называемой фронтом волны массопереноса. Станина продолжает работать до тех пор, пока ЗМП не достигнет конца станины ($z = L$) при $t=t_b$ (рисунок 3.4 (c)). В это время в выходящем газе из слоя наблюдается небольшая, но измеримая концентрация растворенного вещества и $C = C_x$. Это явление появления обнаруживаемой концентрации в выходящем из слоя газе называется прорывом, а t_b называется временем прорыва. Этот термин подразумевает, что растворенное вещество в газе смогло прорваться через барьер слоя адсорбента [13; 167].

Время проскока определяется экспериментально по кривой проскока, которая представляет собой зависимость относительной концентрации стоков на выходе из слоя ($z=L$) от времени [168; 169]. На рисунке 3.5 показана кривая проскока одного пара [168], ее можно разделить на 3 части. Первая часть – когда относительная концентрация соединения остается нулевой, соединение не покидает слой адсорбента. Вторая часть – когда соединение проскакивается наружу, его концентрация, покидающая слой, увеличивается со временем. Последняя часть – когда слой адсорбента насыщен и концентрация соединения, покидающего слой адсорбента, равна входной концентрации, т.е. ЗМП полностью покинул слой.

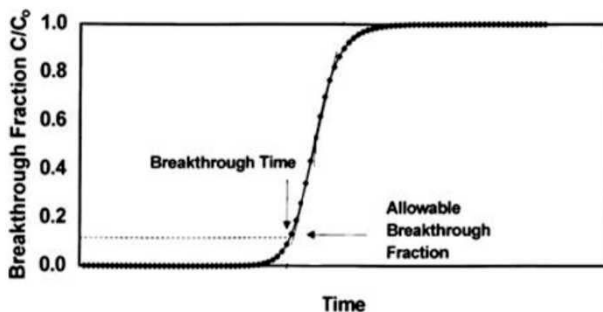


Рисунок 3.5: Характеристики кривой проскока
одиночного пара [168; 170]

Одной из наиболее используемых моделей для прогнозирования времени проскока адсорбентов является уравнение Уилера-Джонаса, представленное (3.16) [171-175].

$$t_b = \frac{mW_e}{C_0 Q} - \frac{W_e \rho_B}{k_v C_0} \ln \left(\frac{C_0 - C_x}{C_x} \right) \quad (3.16)$$

где:

- t_b – время проскока до достижения C_x (мин);
- W_e – равновесная адсорбционная емкость адсорбента для данного пара ($g/g_{\text{адсорбент}}$);
- C_0 – концентрация загрязняющих веществ в воздухе ($г/см^3$);
- C_x – выбранная концентрация проскока ($г/см^3$);
- m – вес слоя адсорбента ($g_{\text{адсорбент}}$);
- ρ_B – насыпная плотность слоя адсорбента ($g_{\text{адсорбент}}/см^3$);
- k_v – общий коэффициент скорости адсорбции ($мин^{-1}$);
- Q – объемный расход воздуха ($см^3/мин$).

Адсорбционная способность W_e зависит от нескольких параметров: температуры, концентрации, размера частиц адсорбента и реакционной способности на поверхности адсорбента, следовательно, адсорбционная способность зависит от параметров пара, адсорбента и окружающей среды [176; 177].

W_e может быть рассчитана с помощью уравнения Дубинина-Радушкевича, представленного в (3.17) [178-180]. Это уравнение

обладает следующими желательными характеристиками: (i) хорошее соответствие данным, часто в широком диапазоне концентраций; (ii) включение температуры в качестве параметра; (iii) параметры с физической интерпретацией и (iv) простота применения [177].

$$W_e = W_0 d_L \exp \left[\frac{-BT^2}{\beta^2} \log^2 \left(\frac{C_s}{C_0} \right) \right] \quad (3.17)$$

где:

W_e – равновесная адсорбционная емкость угля для данного пара ($g/g_{\text{адсорбент}}$);

W_0 – объем микропор ($^3\text{см}/g_{\text{адсорбент}}$);

d_L – плотность паров адсорбата ($г/см^3$);

B – структурная константа углерода ($К^{-2}$);

T – температура испытания ($К$);

β – коэффициент сродства органических паров;

C_s – концентрация загрязняющего вещества, соответствующая давлению насыщенных паров загрязняющего вещества при T ($г/см^3$);

C_0 – концентрация загрязняющих веществ в воздухе ($г/см^3$).

Кроме того, в присутствии нескольких соединений, происходящие явления более сложны, однако предыдущие уравнения все еще применимы, но требуют некоторых изменений. Действительно, взаимодействие пар-адсорбент и пар-пар влияет на адсорбционную способность для каждого пара, следовательно, время проскока также будет влиять. Следовательно, некоторые параметры изменятся, например, объем микропор W_0 , который не будет общим объемом микропор адсорбента, но будет распределен в различных пропорциях между различными соединениями в соответствии с многочисленными критериями, в основном, их летучестью.

Простейший пример многокомпонентной адсорбции – это случай бинарной смеси. Предположим, что смесь двух паров А и В, где первый является слабо адсорбированное соединение. На

рисунке 3.6 представлен типичный набор кривых проскока для бинарной смеси, которая обычно состоит из четырех зон.

Слабо адсорбированное соединение А заменяется более сильно адсорбированным соединением В, и, следовательно, оно быстрее проходит через адсорбционный слой, таким образом, в зоне I соединение А прорывается. Концентрация соединения в газе, выходящем из слоя, увеличивается со временем, что приводит к «свертыванию». Действительно, в процессе многокомпонентной адсорбции (в данном случае бинарной смеси) различные адсорбаты контактируют с одной и той же поверхностью адсорбента и конкурируют за доступные адсорбционные участки. Когда более сильно адсорбированные частицы достигают определенной концентрации, они неизбежно конкурируют с более слабыми за места адсорбции. В результате концентрация на выходе достигает максимальной концентрации, C_A^m , которая временно превышает начальную концентрацию соединения. В зоне II концентрация А остается постоянной (C_A^m). В третьей зоне второе соединение начинает прорываться. Концентрация соединения В, выходящего из слоя, увеличивается, а концентрация соединения А уменьшается со временем в этой зоне. Наконец, в зоне IV газ, выходящий из твердого слоя, имеет ту же концентрацию, что и газ, поступающий в слой, что указывает на то, что адсорбент полностью насыщен смесью обоих соединений [181-184].

Была проделана большая работа по прогнозированию времени жизни и профилей проскока адсорбентов в основном в случае органических многокомпонентных смесей. Оценки параметров проскока были установлены с использованием теории идеального адсорбционного раствора (ТИАР), интегрального уравнения (ИУ), ТИАР в сочетании с уравнением Дубинина-Радушкевича и расширенным уравнением Ленгмюра для многокомпонентных смесей [181-188].

Работа, которую мы предлагаем в этом контексте, основана на уравнении Уилера-Джонаса и исключении объема. Она будет подробно описана в главе 5.

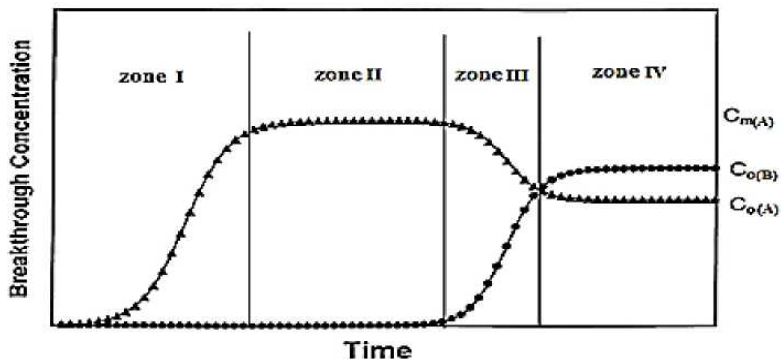


Рисунок 3.6: Кривые проскока и зоны адсорбции для бинарной смеси [181]

Выброс антропогенных токсичных загрязнителей в атмосферу, которые включают продукты горения/химических реакций, утечки вредных промышленных газов и паров, а также преднамеренный выброс боевых отравляющих веществ, представляет собой глобальный риск, вызывающий растущую озабоченность. Распространенные опасные соединения, такие как NO_x , SO_x , CO , H_2S , NH_3 , другие азотные (например, цианистый водород) или серосодержащие соединения (например, тиолорганические соединения), углеводороды, летучие органические соединения (бензол, толуол, метанол и т.д.), вызывают серьезную озабоченность в связи с загрязнением воздуха в окружающей среде. Основными источниками этих газов являются антропогенные. Например, выбросы SO_2 , NO_2 и CO в основном обусловлены сжиганием ископаемого топлива, которое покрывает текущие потребности в энергии. SO_x и NO_x участвуют в образовании фотохимического смога и кислотных дождей, которые представляют серьезную угрозу для окружающей среды и здоровья. H_2S – еще один ядовитый, едкий и пахучий газ. Он естественным образом содержится как в природном газе, так и в биогазе. Очистка этих газов перед их использованием подразумевает извлечение этого кислотного загрязнителя. Более того, его удаление из газообразного продукта риформинга представляет большой интерес для производства сверхчистого водорода для топливных элементов, поскольку H_2S повреждает катализаторы топливных элементов. NH_3 является еще одним

загрязнителем, широко используемым в фармацевтической и химической промышленности для различных целей, таких как удобрение, очиститель, ферментационный агент, противомикробный агент, хладагент, предшественник большинства N-содержащих соединений и т.д.

Летучие органические соединения (ЛОС) также считаются основной группой загрязнителей воздуха. Европейский союз определяет их как химические вещества с давлением паров более 10 Па при 293 К, которые потенциально приводят к фотохимическому смогу, канцерогенезу, тератогенезу и мутагенезу. ЛОС присутствуют в воздухе внутри и снаружи помещений в результате выбросов химических производств, строительных материалов, косметики, пестицидов, моющих средств и т.д. Особенно вредным классом ЛОС являются Боевые отравляющие вещества, хотя они запрещены с 1997 года Конвенцией о запрещении химического оружия, после того как 65-я страна сдала на хранение свою ратификационную грамоту, они легко доступны террористическим группам или недобросовестным правительствам и, следовательно, представляют собой серьезную угрозу во всем мире.

Свойства некоторых из этих вредных газов и паров, а также уровни концентрации, которые могут вызвать серьезные последствия для здоровья, перечислены в таблице 3.3.

Учитывая все вышесказанное, эффективное обнаружение, улавливание и, в конечном итоге, разложение этих вредных химических веществ имеет большое значение как для защиты окружающей среды, так и для проблем здравоохранения. Примечательно, что пористые материалы находятся на переднем крае минимизации нежелательных последствий человеческой деятельности за счет повышения эффективности промышленных и восстановительных процессов. В связи с этим появился новый класс кристаллических нанопористых материалов, известных как металлорганические каркасы (MOF), в качестве альтернативы цеолитам, вследствие их захватывающего потенциального применения в адсорбции, зондировании и катализе.

Следовательно, одной из основных научных задач, которые необходимо решить в области исследований MOF, должно быть максимальное повышение эффективности этих твердых веществ

в отношении обнаружения, улавливания и разложения вредных газов и паров посредством рационального регулирования размера и реакционной способности стенок пор, которые непосредственно доступны для молекул-гостей.

Таблица 1: Физико-химические параметры выбранных газов и паров, а также уровни токсичности, непосредственно опасные для жизни или здоровья (НОЖЗ)

Адсорбат	ВР ^b (К)	Комментарии	НОЖЗ (ppm)
NO	121.4	σ-донор/π-акцептор	100
NO ₂ (N ₂ O ₄)	302.2	σ-донор	20
N ₂ O	184.7	окислительно-восстановительный	-
CO	81.7	σ-донор/π-акцептор	1200
CS ₂	319.4	кислый	500
COS	222.7	кислый	-
SO ₂	263.1	σ-донор/π-акцептор	100
H ₂ S	212.8	кислотный окислительно-восстановительный	100
(CH ₃) ₂ S	310.5	σ-донор	7
NH ₃	239.8	основная σ-донорная Н-связь	300
HCN	299.5	кислый	50
ClCN	287	-	0.3
PH ₃	185.0	σ-донор/π-акцептор	50
AsH ₃	211	σ-донор/π-акцептор	3
c-C ₆ H ₁₂	353.9	-	1300
C ₆ H ₆	353.2	π-Stacking	500
Ni(CO) ₄	316.2	-	30
B ₂ H ₆	180.7	-	15
F ₂	85.0	окислитель	25
Cl ₂	239.1	окислитель	10
Br ₂	332	окислитель	3
I ₂	457.4	ядерные отходы ^c	2
COCl ₂	281	реагент/БОВ ^d	2
S(C ₂ H ₄ Cl) ₂	490.2	БОВ ^d	0.7
POFCH ₃ (OC ₃ H ₇)	431.2	БОВ ^d	0.1
C ₁₁ H ₂₆ NO ₂ PS	571.2	БОВ ^d	0.003

Когда радиоизотопы йода присутствуют в высоких концентрациях в окружающей среде в результате радиоактивных осадков, они могут всасываться через загрязненную пищу и накапливаться в щитовидной железе. По мере распада он может привести к повреждению щитовидной железы с сопутствующим возникновением радиогенного рака щитовидной железы в более позднем возрасте. БОВ^d = Боевое отравляющее вещество.

В этом обзоре будут обсуждаться особенности классических MOF, а также гибридных материалов на основе MOF, подходящих для селективного обнаружения, улавливания и каталитического разложения токсичных газов и паров.

3.6 Заключение

В этой главе собрана информация об одном из важных применений активированного угля, а именно о защите от опасных соединений. Таким образом, были описаны методы защиты от различных токсичных агентов. Сначала была приведена классификация опасных соединений, включающая промышленные газы и боевые отравляющие вещества. Затем были представлены различные средства защиты, основанные на использовании активированного угля, и их применение. Кроме того, были объяснены механизмы взаимодействия высоколетучих газов с импрегнированным активированным углем с указанием различных возможных путей нейтрализации. Наконец, была дана оценка эффективности фильтра из активированного угля, такая как время проскока, с помощью тестов на проскок.

Следующие главы посвящены различным исследованиям, которые были проведены в экспериментальной части данной работы.

Глава 4

ИССЛЕДОВАНИЕ СТАРЕНИЯ И СТАБИЛЬНОСТИ АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ

4.1 Введение

Как видно из второй главы данной работы, активированный уголь является одним из наиболее используемых адсорбентов. Благодаря развитой структуре пор, химическому составу поверхности, легкой доступности, низкой стоимости производства и слабому воздействию на природную среду, этот универсальный материал находит широкое применение во многих областях, таких как газоразделение, водоподготовка или каталитические процессы [4; 36; 37; 59]. Несмотря на появление новых классов пористых материалов, мировое производство активированных углей постоянно растет, поэтому, с одной стороны, продолжается большое количество исследований, направленных на изучение новых способов их синтеза. Действительно, исследования в этой области включают различные природные и синтетические прекурсоры. С другой стороны, они сосредоточены на различных физических и химических процедурах активации и их влиянии на текстурные и функциональные свойства получаемого продукта (см. раздел 2.3).

Несмотря на то, что большинство полученных материалов демонстрируют выгодные свойства, насколько нам известно, лишь немногие исследования посвящены эволюции этих свойств с течением времени. Эти исследования в основном были посвящены изменению функциональных групп и немного текстурному эффекту старения [189-192], так как в большинстве исследований последние считались чрезвычайно стабильными. О стабильности углерода, импрегнированного металлами, также сообщалось в некоторых исследованиях, где основным параметром, который отслеживался, было состояние окисления металла во время воздействия увлажненного воздуха при различных температурах [193-196].

В свете этого в настоящей главе рассматривается эволюция во времени текстурных и поверхностно-химических свойств нескольких активированных углей. В этом отношении выбраны шесть коммерческих и один самодельный синтезированный активированный уголь, основанные на их различных характеристиках.

В первой части исследования все они были помещены в климатическую камеру при постоянных условиях температуры и относительной влажности ($T=40^{\circ}\text{C}$, относительная влажность=80%) в течение 22 месяцев. Образцы были охарактеризованы в разные периоды времени с помощью измерений адсорбции N_2 , CO_2 и H_2O и термогравиметрического анализа. Во второй части, а также для того, чтобы выяснить влияние температуры и влажности по отдельности, были отобраны три образца (2 коммерческих и самодельный) на основе результатов предыдущей части. Поэтому их разделили на 2 группы; одну консервировали в течение 12 месяцев в климатической камере с ($T=40^{\circ}\text{C}$, относительная влажность $<10\%$). Второй был сохранен в течение того же периода при T =температуре окружающей среды и относительной влажности=80%. Образцы обеих групп были проанализированы с помощью измерений сорбции N_2 .

4.2 Выбор материалов

4.2.1 Промышленные углероды

Шесть коммерческих активированных углей выбраны на основе их различных текстурных и химических свойств поверхности. Действительно, они представляют собой микропористые и мезопористые материалы с удельной площадью поверхности в диапазоне от 900 до более $2000\text{m}^2/\text{г}$ и различной степенью гидрофильности, представленной различным количеством поверхностного содержания кислорода. Они включают волокна из активированного угля и углерод, пропитанный металлом. В таблице 4.1 приводится краткое описание этих материалов и их названия, используемые в остальной части текста.

Таблица 4.1: Коммерческие углероды, использованные для исследования, и их соответствующее название в тексте

Образец	Технические характеристики	Используемое имя
Calgon BPL	углерод на основе битуминозного угля/физически активированный	BPL
Calgon URC	металл (Cu, Mo, Zn) с пропиткой уголь на основе битуминозного угля/физически активированный	URC
Blucher GmbH F5001	синтетический полимер на основе углерода / физически активированный	Bluch
Norit CGranular	углерод на основе древесины / химически активированный	CGran
Норит 110362	углерод на основе торфа/физически активированный	N362
Кунол Активированные углеродные волокна ACF- 1603-15	активированные углеродные волокна из фенольных полимеров	ACF

4.2.2 Приготовление самодельного углерода

Самодельный синтезированный активированный уголь был получен из косточек оливы, чтобы исследовать его поведение во время старения и затем сравнить с коммерческими материалами. Он готовится следующим образом. Оливковые косточки тщательно промывают горячей водой для удаления всех примесей, затем сушат на воздухе и, наконец, в печи в течение ночи при температуре 105°C. После этого косточки измельчают. После этого их измельчают и просеивают до размера частиц от 0,62 до 1,2 мм. После этого проводится химическая активация с использованием $ZnCl_2$ в соотношении 1 г Zn на грамм прекурсора. Смесь прекурсор/ $ZnCl_2$ нагревают в течение 2 ч в герметичном сосуде при 85°C, а затем карбонизируют в трубчатой печи под контролируемым потоком азота до 450°C в течение 1 ч. Образец вынимают из печи и помещают в контакт с температурой окружающей среды [197]. Затем его промывают раствором соляной кислоты (0,4 М) в течение 45 минут, а затем дистиллированной водой до нейтрального pH. Полученный

активированный уголь сушат в течение ночи при 105°C. Уголь получается с выходом 47% и называется АСЗп.

4.3 Старение и определение характеристик материалов

4.3.1 Старение при T=40 °C, относительная влажность RH=80%

Все образцы помещаются в климатическую камеру типа WK1.100/40 (Weiss Technik) с постоянными условиями температуры и влажности (T = 40°C, относительная влажность = 80%) в течение 22 месяцев, в течение которых они характеризуются несколько раз.

4.3.1.1 Характеристика образцов

В течение этого периода образцы несколько раз характеризовались различными методами, включая изотермы адсорбции-десорбции N₂ (-196°C), CO₂ (0°C) и H₂O (20°C) и термогравиметрический анализ.

Изотермы N₂, CO₂ и H₂O проводятся для всех образцов. Перед анализом образцы продуваются газом при 120°C в вакууме в течение 24 ч. Изотермы N₂ и CO₂ проводятся при -196°C и 0°C, соответственно, в сорбционном аппарате Autosorb-1 (приборы Quantachrome). Изотермы воды выполнены при 20°C на гравиметрическом анализаторе сорбции воды Aquadyne DVS (приборы Quantachrome). Каждая точка гравиметрической изотермы получена после времени равновесия, соответствующего изменению менее 0,0008% массы в минуту при заданной относительной влажности.

Образцы подвергаются термическому анализу, за исключением АСФ (из-за его волокнистой природы анализ не может быть выполнен). Термогравиметрические (TG) кривые и их производная (TGA) получены с использованием микровесов TGA/SDTA 851 (Меттлер Толедо) в потоке аргона (50 мл/мин) со скоростью нагрева 5°C/мин. TGA используется для отслеживания эволюции химического состава поверхности состаренных образцов. Анализ десорбции с программируемой температурой

(ПТД) выполняется для исходных материалов, чтобы идентифицировать пики на кривых DTG. Количества CO₂ (m/e = 44) и CO (m/e = 28) определяются с помощью ПТД с использованием масс-спектрометра Thermostat (Pfeiffer), который непосредственно подключен к микровесам.

Сканирующая электронная микроскопия (SEM) в сочетании с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией (EDX) были необходимы в случае ACF и выполняются с использованием FEI Quanta 400 для SEM и XL 30 для EDX.

По практическим соображениям все образцы не могли быть охарактеризованы точно в одно и то же время для одного и того же анализа. Время характеристики указывается индексом после буквы t (tx, где x – количество месяцев). Например, t6, означает после 6 месяцев хранения.

4.3.1.2 Результаты и обсуждение

4.3.1.2.1 Изотермы адсорбции-десорбции N₂ и CO₂

N-изотермы позволяют определить удельную площадь поверхности по BET (S_{BET}), общий объем пор (V_t), принятый при P/P₀= 0,99 и объем микропор, в то время как CO₂-изотермы сосредоточены на малых микропорах (ультрамикропорах) с диаметром <0,7 нм [18; 198].

В таблице 4.2 приведены исходные текстурные свойства образцов при t0. Объем микропор (V_μ) рассчитывается по уравнению Дубинина-Радушкевича (ДР), а объем мезопор (V_{meso}) определяется путем вычитания объема микропор из общего объема пор. На рисунке 4.1 показана эволюция изотерм N₂ и CO₂ в образцах в течение 18 месяцев.

Таблица 4.2: Текстурные свойства исходных материалов

Углерод	S _{BET} (м ² /г)	V _t (см ³ /г)	V _μ (см ³ /г) ДР N ₂	V _μ (см ³ /г) ДР CO ₂	V _{meso} (см ³ /г)	Микропоры (%)
BPL	988	0.55	0.45	0.24	0.10	81.8
URC	949	0.60	0.40	0.16	0.20	66.6
CGran	1584	1.27	0.59	0.19	0.68	46.4
Bluch	2317	2.17	0.47	0.16	1.70	21.6

Углерод	$S_{\text{ВЕТ}}$ ($\text{M}^2/\text{Г}$)	V_t ($\text{cm}^3/\text{Г}$)	V_{μ} ($\text{cm}^3/\text{Г}$) ДР N_2	V_{μ} ($\text{cm}^3/\text{Г}$) ДР CO_2	V_{meso} ($\text{cm}^3/\text{Г}$)	Микропоры (%)
N362	1060	0.52	0.46	0.25	0.06	88.4
ACF	1145	0.57	0.50	0.18	0.07	87.7
ACZn	1680	0.79	0.57	0.23	0.22	72.1

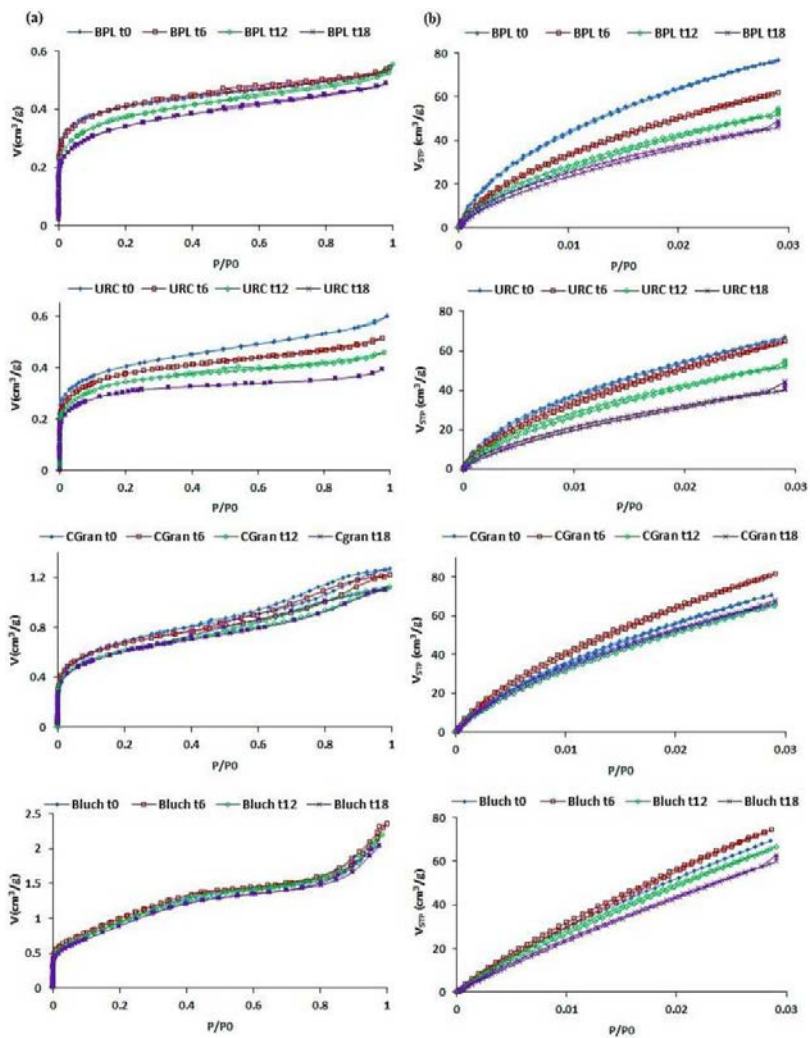


Рисунок 4.1: Изотермы адсорбции-десорбции N_2 (а) и CO_2 (б) для всех образцов при $t_0 - t_{18}$

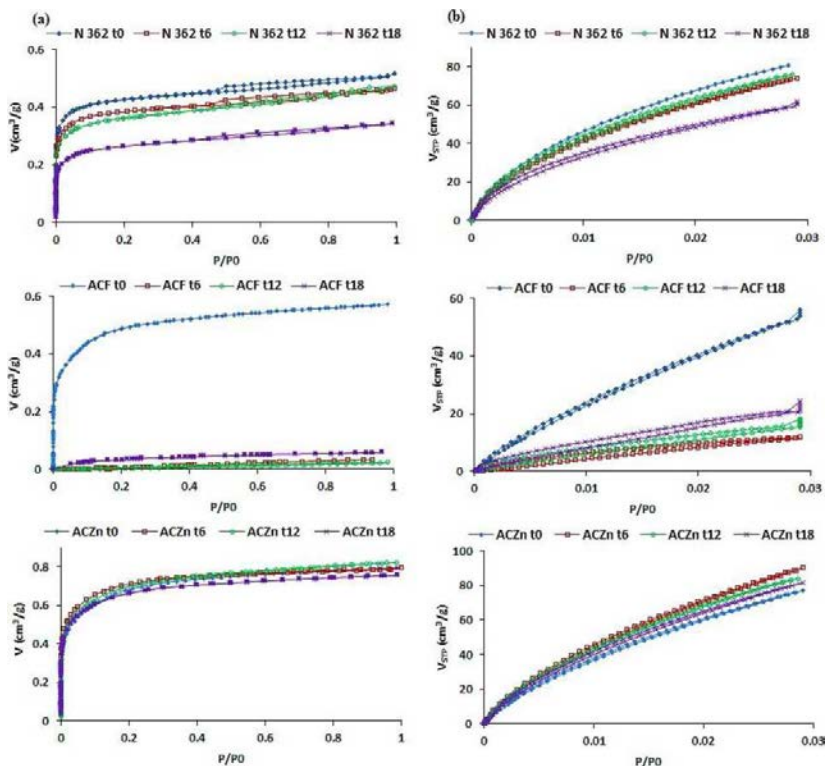


Рисунок 4.2: Изотермы адсорбции-десорбции N_2 (a) и CO_2 (b) для всех образцов при $t_0 - t_{18}$ (продолжение)

Все образцы демонстрируют некоторые изменения после 6 месяцев хранения в климатической камере. Некоторые образцы пострадали больше, чем другие, особенно волокна активированного угля АСF, которые показывают немедленное разрушение структуры пор. Изотермы N_2 и CO_2 для этого образца через 18 месяцев показывают небольшое увеличение, которое может быть связано с очень малой площадью поверхности состаренного образца, что помещает его в область экспериментальных ошибок. Другие образцы, такие как ВРL, N362 и импрегнированный уголь URС, демонстрируют постепенную потерю пористости со

временем, тогда как Bluch, CGran и самодельный активированный уголь ACZn показывают лучшую устойчивость к старению даже после 18 месяцев пребывания в климатической камере.

Можно наблюдать эволюцию изотерм во время складирования. Хотя форма изотерм и петля гистерезиса остаются неизменными, объем пор (и, следовательно, площадь поверхности) уменьшается со временем. Уменьшение является непрерывным; однако, похоже, что образец CGran стабилизируется после 12 месяцев. После этого его эволюция очень слабая. Это наблюдение позволяет нам предположить, что изменение текстурных свойств, вызванное старением, имеет предел, который отличается от образца к образцу. С другой стороны, мы наблюдаем значительное уменьшение общего объема пор между t_{12} и t_{18} в случае N362. Это можно объяснить тем, что N362 набрал большое количество функций, которые препятствуют доступу N_2 и CO_2 в поры (см. раздел 4.3.1.2.3). Для лучшей оценки эволюции текстурных свойств состаренных образцов после 18 месяцев хранения, процент их изменения между t_0 и t_{18} представлен в таблице 4.3.

Таблица 4.3: Изменение (%) текстурных параметров после 18 месяцев выдержки

Образец	ΔS_{BET}	ΔV_t	$\Delta V_{\mu} (N_2)$	$\Delta V_{\mu} (CO_2)$	$\Delta V_{mes}(N_2)$
BPL	-21.5	-10.9	-35.6	-41.7	+100.0
URC	-26.8	-33.3	-35.0	-12.5	-30.0
CGran	-15.3	-13.4	-23.7	+26.3	-4.4
Bluch	-3.5	-6.4	-3.3	-4.2	-8.6
N362	-39.3	-34.6	-47.8	-40.0	+66.7
ACF	-92.2	-89.5	-94.0	-55.6	-57.1
ACZn	-7.4	-3.8	-3.5	+31.6	-4.5

Уменьшение объема микропор, определенное по изотермам N_2 , сопровождается увеличением объема мезопор для некоторых образцов (BPL и N362). Это может быть связано с расширением некоторых микропор. С другой стороны, в случае CGran и ACZn уменьшение объема микропор становится меньше при расчете по N_2 -изотермам, тогда как при определении по CO_2 -изотермам оно увеличивается. Это можно объяснить тем, что некоторые

микропоры стали более узкими, так как N₂ (кинетический диаметр 0,36 нм) [199] исследует более крупные микропоры, а CO₂ (кинетический диаметр 0,33 нм) [199] рассматривает ультрамикропоры.

4.3.1.2.2 SEM/EDX анализы ACF

Как было указано в разделе (4.3.1.1), для образца ACF потребовалась дополнительная методика определения характеристик, поскольку именно этот образец претерпел резкие изменения после всего 6 месяцев хранения.

Поэтому, чтобы выяснить причины, приведшие к этим наблюдениям, и поскольку мы не смогли заметить изменения внешнего вида образца невооруженным глазом, более глубокое исследование с помощью сканирующей электронной микроскопии (SEM) в сочетании с оборудованием для энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX). Зарегистрированные SEM-изображения приведены на рисунке 4.2.

Обзор (а, b) не показывает очевидной разницы между волокнами в эти два периода, однако на отдельных фотографиях (с, d) кажется, что существует некое изменение поверхности волокна при t12. Поперечный вид (e, f) показывает разрушение внутреннего отверстия в волокне, что может объяснить значительную потерю пористости этого образца. Затем волокна были проанализированы с помощью EDX для оценки количества компонентов на ACF t0 и ACF t12. Результаты представлены на рисунке 4.3.

Профили EDX (рисунок 4.4) показывают присутствие кремния в различной пропорции при t0 и t12 на волокнах. Кремний находится на поверхности активированных углеродных волокон благодаря защитному покрытию, нанесенному во время производства. Действительно, он присутствует в виде карбида кремния (SiC). С другой стороны, разница в интенсивности пика кремния при t0 и t12 указывает на то, что кремний может присутствовать в различных формах. Действительно, интенсивность на пик влияют окружающие элементы и образовавшиеся связи. Следовательно, кремний может присутствовать в форме диоксида кремния. На самом деле, высокая относительная

влажность, поддерживаемая температурой, создавала окислительную атмосферу, которая, вероятно, способствовала образованию кремнезема, мигрирующего на всю поверхность волокон и, следовательно, блокирующего поры. Следовательно, эта блокировка привела к снижению текстурных свойств АСФ.

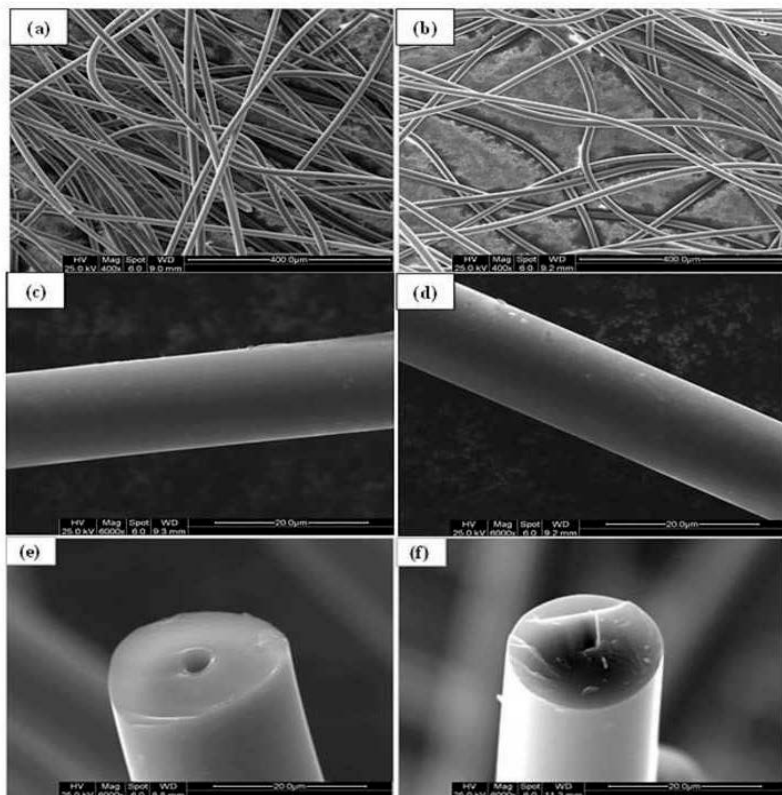


Рисунок 4.3: Обзорные (a, b), индивидуальные (c, d) и поперечные (e, f) фотографии АСФ при t_0 (a, c и e) и t_{12} (b, d и f)

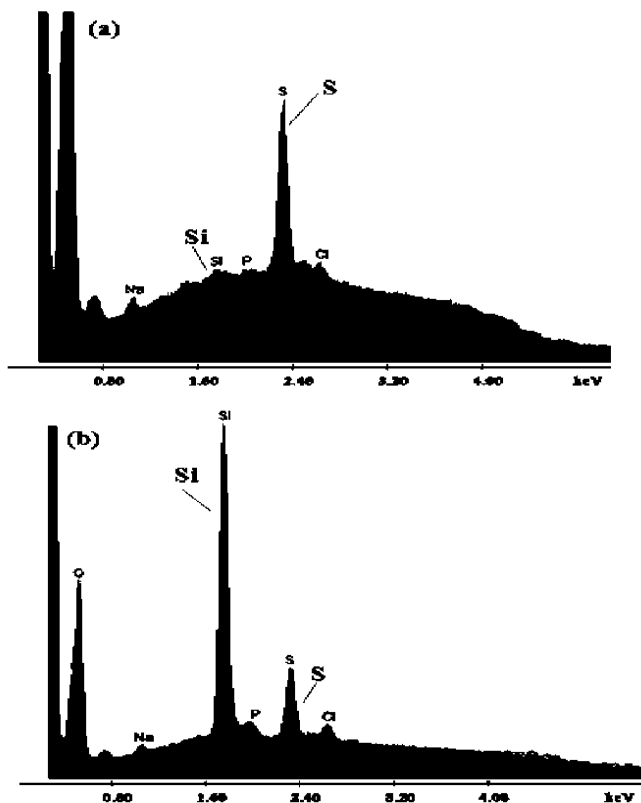


Рисунок 4.4: EDX профили ACF при (a) t0 и (b) t12

Для подтверждения этой гипотезы ACF t12 обрабатывали 2 раза горячим NaOH (3M, 80°C), чтобы удалить возможный кремнезем. На рисунке 4.5 показаны изотермы адсорбции-десорбции N₂ для ACF t12 и ACF t12, обработанного NaOH (ACF t12 treat NaOH). Как видно, отмечается частичное восстановление пористости. Чтобы подтвердить, что это не форма активации NaOH, образец ACF t0 был подвергнут такой же обработке NaOH, и его N₂-изотерма, представленная на том же рисунке, почти накладывается на исходный ACF t0. Эти наблюдения подтверждают ранее упомянутую гипотезу.

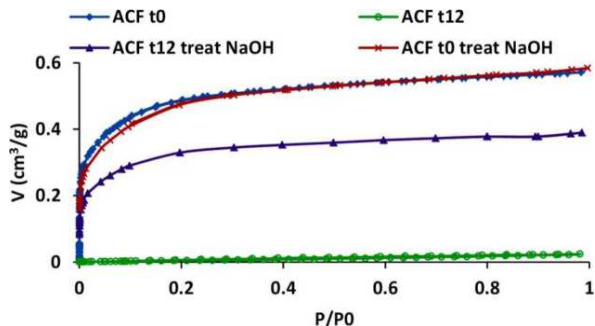


Рисунок 4.5: Изотермы N₂ ACF при t₀ и t₁₂ и ACF, обработанного NaOH при t₀ и t₁₂

4.3.1.2.3 Изотермы адсорбции-десорбции воды

Анализ изотерм адсорбции воды позволяет подтвердить и дополнить информацию, полученную с помощью изотерм N₂ и CO₂, а также оценить количество функциональных групп, присутствующих на углероде. На форму изотермы адсорбции воды при высоком относительном давлении влияет пористость углерода, а при более низком относительном давлении – специфические взаимодействия (водородная связь) между молекулами воды и активными участками (комплексы групп, такие как карбоксильные группы, гидроксилы) на поверхности углерода, за которыми следует рост кластера воды (опять же за счет водородной связи) на этих первоначально связанных молекулах воды. Исходя из этого, содержание кислорода можно определить по первой части изотермы воды, используя уравнение (4.1) [200].

$$w = \frac{5 \left(\frac{P}{P_0}\right) [O + N]^2}{1 + \left(\frac{P}{P_0}\right) [O + N]} \quad (4.1)$$

где W – количество адсорбированного водяного пара (г/г), P/P₀ – парциальное давление воды и [O+N] – количество поверхностных (насыщенных кислородом и азотом) комплексов (г/Г_{углерод}). Принимая во внимание природу предшественников образцов, активированные угли, используемые в этом исследовании, имеют

в основном кислородсодержащие функции, $[O+N]$ упрощается до $[O]$.

На рисунке 4.6 показана эволюция изотерм воды в течение 22 месяцев и количество кислородных групп при t_0 и t_{22} .

По изменениям, отмеченным в изотермах воды, можно утверждать, что тенденция изменения та же, что и в изотермах азота² и CO_2 , т.е. уменьшение объемов пор, особенно общего и микропор, сопровождается уменьшением максимального поглощения в более или менее одинаковых пропорциях. Более того, мы отмечаем сужение петли гистерезиса и небольшой сдвиг в сторону меньшей относительной влажности изотерм состаренных образцов с течением времени. Эти изменения могут быть вызваны увеличением количества функций, особенно кислородных групп, и изменением пористости" [201].

Таблица 4.4: Содержание кислорода в исходных материалах (t_0) и состаренных образцах (t_{22})

		BPL	URC	CGran	Bluch	N362	ACF	ACZn
Содержание кислорода (%)	t_0	13.3	18.9	18.4	2.8	16.5	6.9	11
	t_{22}	11.6	13.8	19.1	5.4	15.7	4.6	14.8

Расчет количества кислородных групп на основе уравнения (4.1) может не соответствовать ранее упомянутому наблюдению. На самом деле, было сообщено [202], что число 5 в уравнении должно быть скорректировано, чтобы соответствовать изотерме воды. Действительно, за пределами определенной концентрации содержания кислорода на поверхности (~16 мас.%), происходит изменение механизма сорбции из-за стерических эффектов. Следовательно, размер кластера воды, образующегося до начала заполнения микропор, неуклонно уменьшается от начального значения 5. Следовательно, если применить уравнение со значением 5, то значения количества кислородных групп не будут соответствовать наблюдениям, зафиксированным на изотермах (сужение петли гистерезиса и смещение влево изотермы). Это относится к старым образцам BPL, URC и N362, где рассчитанное количество кислородных комплексов после 22 месяцев уменьшается по сравнению с количеством,

рассчитанным для исходных материалов, хотя можно ожидать увеличения количества окисгенированных групп для старых образцов, которые хранились в окислительной атмосфере [92; 189; 190]. Следовательно, применение значения менее 5 привело бы к увеличению содержания кислорода [202].

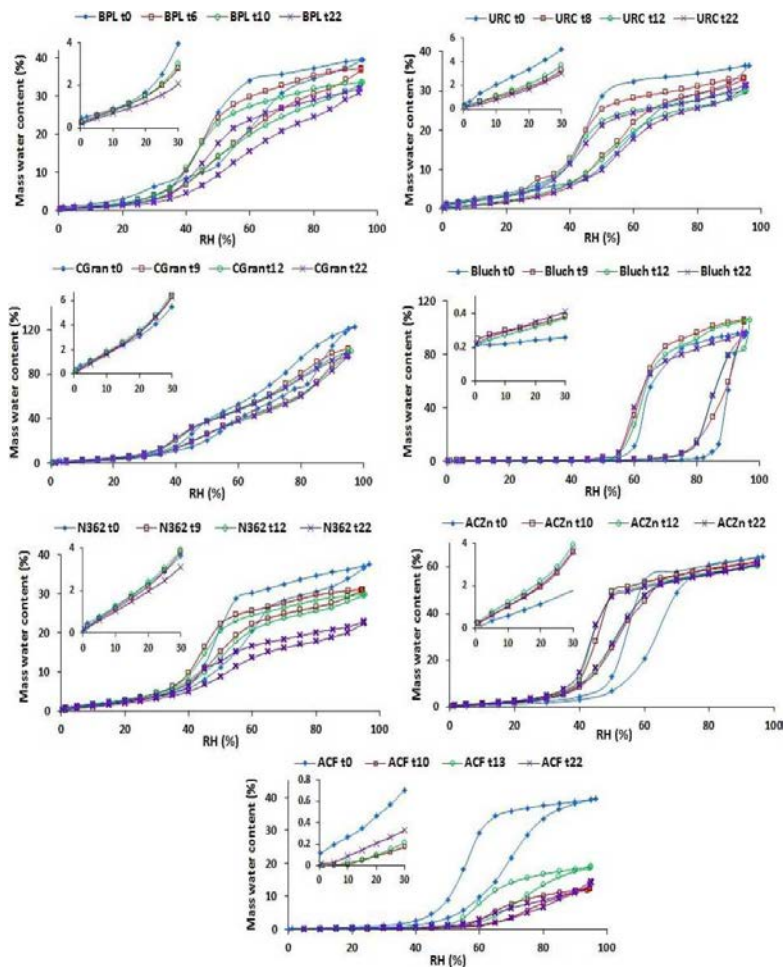


Рисунок 4.6: Эволюция изотерм воды в состаренных образцах между t_0 и t_{22} . Вставка адсорбционная ветвь при низкой относительной влажности

С другой стороны, уменьшение наклона изотермы воды при низкой относительной влажности сопровождается уменьшением максимума поглощения в изотерме воды и смещением к более высокой относительной влажности через 22 месяца, что более выражено в случае N362. Это может быть объяснено потерей пористости (см. таблицу 4.3), вызванной разрушением микропор в результате высокого окислительного эффекта, который может вызвать либо разрушение стенок пор [86; 90], либо функции, созданные в процессе окисления, будут действовать как барьер и препятствовать доступу к этим микропорам. Это разрушение будет препятствовать доступности молекул воды к первичным сайтам сорбции воды и, следовательно, вызовет задержку в адсорбции воды в микропорах, что приведет к неполному заполнению. Это согласуется с наблюдением, что петля гистерезиса этого образца более узкая.

Кроме того, образцы ACZn и CGran, похоже, не так подвержены влиянию, как другие образцы. Это может быть связано с их значительным объемом пор, что позволяет нам предположить, что увеличение количества кислородных комплексов не достаточно для того, чтобы препятствовать доступ к порам, где они образуются. Кроме того, мы регистрируем для этих образцов увеличение объема микропор, определенного по изотермам CO_2 . Это замечание аналогично наблюдению на изотермах воды. Это может быть связано с тем, что CO_2 и вода (кинетический диаметр 0,26 нм) [203] зондируют одни и те же более узкие поры, чем N_2 [204]. Еще одно сходство между этими двумя образцами заключается в том, что они оба получены путем химической активации, тогда как все остальные образцы приготовлены путем физической активации. Это также может объяснить их лучшую устойчивость к старению по сравнению с другими образцами. Действительно, Уильямс и Рид [205] приготовили активированные углеродные волокна методом физической и химической активации и обнаружили, что на поверхности физически активированного образца были ямки и трещины, в то время как у химически активированного образца поверхность была гладкой. Это показывает, что физическая и химическая активация приводят к различной структуре

поверхности, которая может влиять на устойчивость образцов к старению.

4.3.1.2.4 Термогравиметрический анализ

На рисунках 4.7 и 4.8 представлены, соответственно, профили десорбции CO_2 и CO исходных материалов и эволюция DTG образцов при различных периодах складирования.

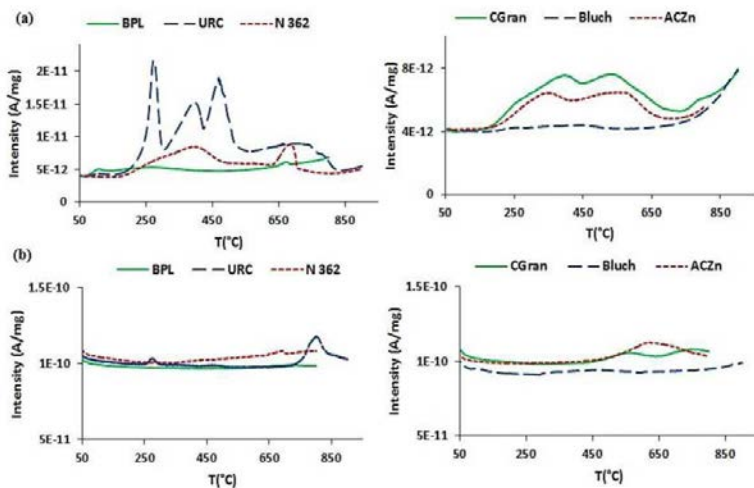


Рисунок 4.7: Профили CO_2 (a) и CO (b) ПТД исходных материалов

Десорбция CO_2 до 400°C соответствует разложению кислотных групп, особенно карбоксильных. При более высокой температуре, до 700°C , десорбция CO_2 обусловлена разложением лактонов и ангидридов.

Высвобождение CO происходит при температуре выше 400°C и образуется при разложении карбоновых ангидридов в интервале от 400°C до 900°C , фенольных и гидрохиноновых групп при температуре от 550°C до 840°C и эфиров при 550°C [206; 207]. Можно отметить, что десорбция в профилях ПТД соответствует пикам в профилях DTG. Следовательно, по профилям DTG можно проследить эволюцию химии поверхности состаренных образцов.

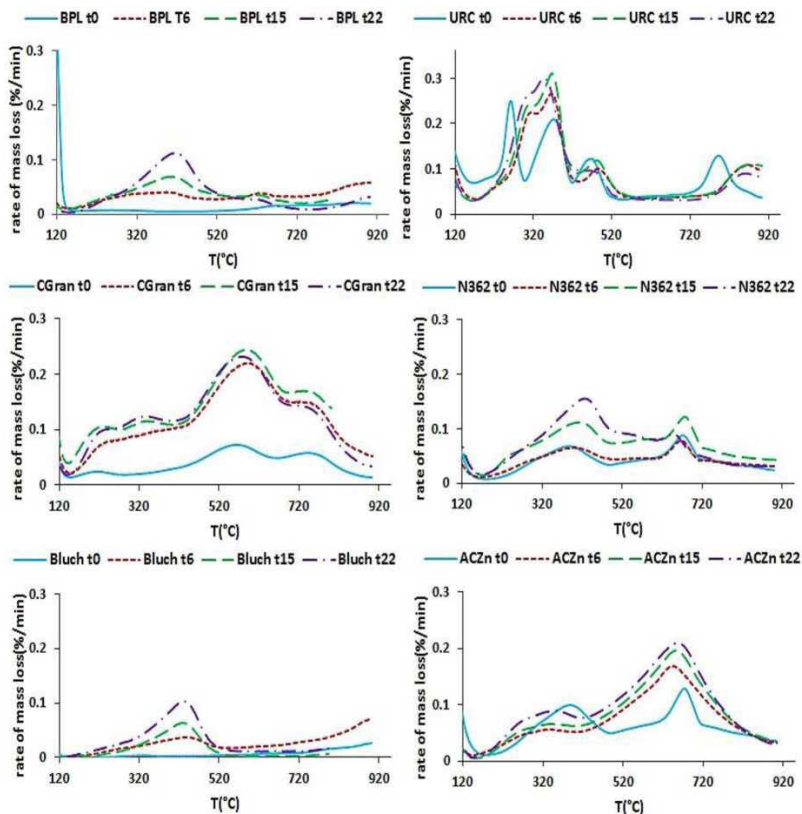


Рисунок 4.8: Профили DTG при различных периодах старения

Мы регистрируем увеличение интенсивности пиков в течение различных периодов выдержки для всех образцов. В случае ACZn и CGran увеличение более выражено в течение первых 6 месяцев, затем оно становится медленным, тогда как в случае других образцов рост (особенно до 520°C) продолжается в течение 22 месяцев хранения. Что касается URC, пики, связанные с оксидами металлов уменьшаются со временем, что означает, что часть из них переходит в металлическое состояние, как это наблюдалось в исследованиях Эрбургера и др [195; 196].

Эти результаты подтверждают выводы, сделанные на основе изотерм воды. Действительно, отмеченное увеличение гидрофильного характера и разрушение микропор, вероятно, связано с увеличением количества функциональных групп.

Подводя итоги, можно сказать, что результаты, полученные различными методами, согласуются между собой и указывают на влияние хранения в условиях относительно высокой температуры и влажности. Влияние оказывают как текстурные характеристики, так и химический состав поверхности. Фактически, для большинства образцов увеличение количества функциональных групп сопровождается снижением пористых свойств.

Чтобы определить, какая из температур или влажность оказывает большее влияние на эволюцию различных свойств, влияние этих параметров оценивается отдельно. Для этого были выбраны N362, URC и ACZn на основании результатов, которые они показали. Действительно, N362 выбран потому, что это образец (помимо ACF), который претерпел наиболее значительные изменения, URC выбран потому, что это единственный импрегнированный углерод, а ACZn потому, что это самодельный углерод и один из образцов, наиболее устойчивых к старению. Поэтому сначала будет оцениваться влияние температуры, а затем влажности.

4.3.2 Влияние температуры и влияние влажности

Для оценки влияния температуры образцы N 362, URC и ACZn были помещены в климатическую камеру при постоянной температуре и относительной влажности ($T=40^{\circ}\text{C}$, $\text{RH}<10\%$) на 12 месяцев, они названы группой 1. Они были охарактеризованы измерениями адсорбции N_2 через 6 и 12 месяцев хранения. Результаты приведены на рисунке 4.9 (а). С другой стороны, чтобы оценить влияние влажности на процесс старения, те же три образца были помещены в закрытую посылку, хранившуюся в лаборатории, которая содержала раствор хлорида калия для поддержания относительной влажности около 80% в течение 12 месяцев. Эти образцы относятся к группе 2. Они были охарактеризованы измерениями адсорбции N_2 также через 6 и 12 месяцев хранения. Результаты приведены на рисунке 4.9 (б).

Оба результата сравниваются с результатами предыдущего исследования, где образцы хранились при $T=40^{\circ}\text{C}$, $\text{RH}=80\%$ (на рисунке обозначены как (Т+Н)).

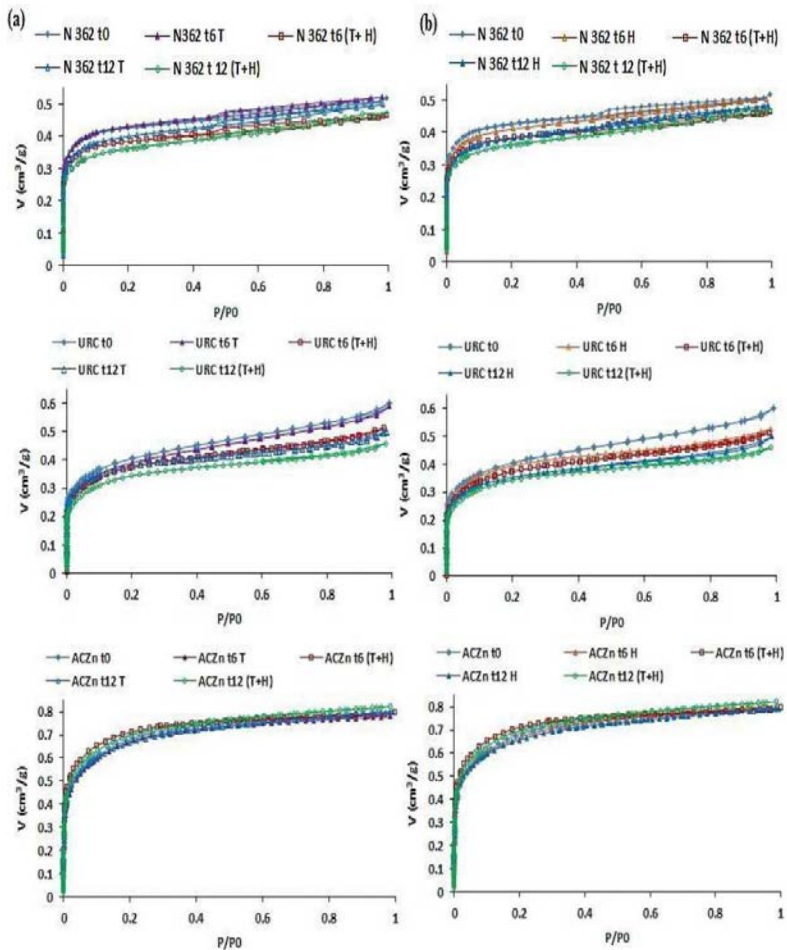


Рисунок 4.9: Изотермы адсорбции-десорбции N_2 группы 1 (а) и группы 2 (б) при t6 и t12

Для трех отобранных образцов видно, что как температура, так и влажность влияют на текстурные свойства во время складирования. Более того, после того же периода хранения изотерма N_2 образцов, подвергнутых одновременному воздействию температуры и влажности, смещается больше, чем когда образцы подвергаются воздействию только одного из этих параметров. Следовательно, можно сделать вывод, что как температура, так и влажность оказывают влияние на процесс старения; они оба вносят свой вклад в изменение свойств образцов с несколько более высоким влиянием на влажность.

4.4 Заключение

Исследование, описанное в этой главе, дает представление о влиянии условий хранения на текстурные и функциональные свойства различных активированных углей. В литературе упоминается влияние условий хранения на металлические пропитанные угли и увеличение количества поверхностных групп, однако влияние на пористость практически не упоминается. В данном исследовании с помощью нескольких методов, включающих изотермы N_2 , CO_2 , H_2O и термический анализ, показано, что сочетание высокой температуры и относительной влажности ($T=40^\circ C$, $RH=80\%$) оказывает окислительное воздействие. Это приводит к увеличению функциональных групп, что в свою очередь приводит к уменьшению объема микропор. Уменьшение пористости происходит непрерывно, пока увеличивается количество кислородных комплексов, и это изменение имеет тенденцию быть стабильным при незначительном изменении функциональных групп. Более того, кажется, что коммерческий углерод CGran и самодельный углерод ACZn, оба химически активированные, лучше сохраняют свои текстурные свойства, несмотря на то, что они также страдают от увеличения количества кислородных комплексов.

С другой стороны, активированные углеродные волокна ACF представляют собой особый случай, для которого снижение текстурных свойств, по-видимому, вызвано главным образом окислением защитного покрытия.

Вторая часть данного исследования, где влияние температуры и влажности на процесс старения изучается отдельно, показывает, что они оба влияют на текстурные свойства углерода. Однако это влияние всегда менее значимо по сравнению с тем, когда образцы подвергаются воздействию высокой температуры и влажности одновременно. Поэтому, когда эти два параметра комбинируются, их влияние на старение активированных углей выше.

Соответственно, данное исследование позволяет определить условия хранения, которых следует избегать для лучшего сохранения свойств углерода и, следовательно, его характеристик как адсорбента. Предпочтительно хранить активированные угли при низкой температуре и относительной влажности, особенно в случае активированных углеродных волокон, углей, пропитанных металлами, и углей с большим количеством кислородных групп. Кроме того, канистры с активированным углем нельзя держать открытыми в контакте с высоким уровнем влажности.

Одной из характеристик активированных углей, на которую влияют их разнообразные свойства, является адсорбция смесей, например, смесей органических паров. Это будет рассмотрено в следующей главе.

Глава 5

АДСОРБЦИЯ БИНАРНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СМЕСЕЙ НА АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЯХ

5.1 Введение

Фильтры из активированного угля предназначены для улавливания различных типов газов и паров, таких как органика в отдельной форме и/или в виде смесей. Понимание адсорбции смесей органических соединений очень важно, поскольку угольные фильтры, как правило, задерживают смесь соединений (например, в случае случайного выброса в результате взрыва), а не одно соединение, несмотря на то, что все существующие стандарты качества предусматривают тестирование времени проскока только одного пара.

Как было описано ранее (см. раздел 3.5), адсорбционное поведение смесей внутри активированного угля регулируется явлениями конкуренции. Поэтому оценка срока службы угольного фильтра в случае смесей отличается от оценки в случае одного соединения. Для случая бинарной смеси органических паров в литературе предложено несколько эффективных моделей, основанных, например, на IAST (см. раздел 1.5.2.1), которые дают достаточно хорошие корреляции с результатами эксперимента. Однако большинство этих моделей требуют чистого определения изотерм для каждого соединения и длительного времени вычислений.

В этом контексте данная глава является частью попытки выяснить поведение бинарных органических смесей на активированном угле, чтобы оценить время проскока угольных фильтров в условиях, максимально приближенных к их реальному использованию. Соответственно, в данном исследовании рассматриваются фильтры из активированного угля, подверженные воздействию различных бинарных смесей органических паров при различных концентрациях и скорости потока. Таким

образом, обсуждение будет состоять из двух частей: качественной и количественной. Качественная часть направлена на выяснение поведения смесей при изменении экспериментальных условий. В количественной части предложено предварительное моделирование экспериментальных результатов для теоретической оценки времени проскока токсичных газов. Модель основана на уравнениях Уилера-Джонаса и Дубинина-Радушкевича (уравнения 3.16 и 3.17) [204].

5.2 Экспериментальные условия и материалы

Большинство экспериментов было проведено на не пропитанном углеродом Norit R1. Этот углерод широко используется для адсорбции органических паров. BPL был использован для дополнительных экспериментов с целью проверки применимости предложенной модели к другим составом. На рисунке 5.1 приведены измерения сорбции N_2 , а в таблице 5.1 приведены текстурные свойства обоих углеродов и размеры фильтра, использованного в экспериментах. Перед испытаниями на проскок угли выдерживали при $120^{\circ}C$ в течение 24 часов для удаления воды. Кривые проскока были измерены с использованием экспериментальной установки, принятой для адсорбции смесей органических паров в непрерывном потоке при атмосферном давлении (рисунок 5.2). Соединения вводятся в поток воздуха после испарения с помощью горячих плит. Воздух, содержащий смесь, поступает на угольный фильтр, и с помощью инфракрасного спектрометра регистрируется концентрация более летучего соединения на выходе [118, 156].

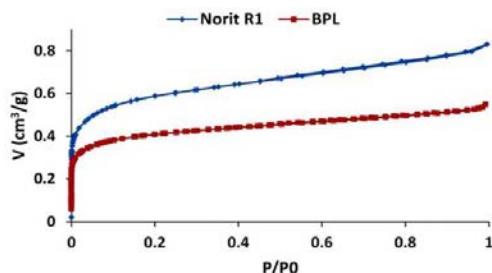


Рисунок 5.1: Изотермы сорбции N_2 коммерческими углями Norit R1 и BPL

Таблица 5.1: Текстульные характеристики используемого материала и размеры фильтра

Текстульные характеристики активированного угля		
Тип углерода	Norit R1	BPL
Общий объем пор V_t (см ³ /г) / при $P/P_0=0,99$	0.83	0.55
Объем микропор W_0 (см ³ /г) / Д-Р	0.52	0.42
Удельная площадь поверхности S (м ² /г) / ВЕТ	1400	988
Плотность углеродного слоя (г/см ³)	0.42	0.49
Средний размер частиц d_p (см)	0.15	0.10
Размеры фильтра		
Использованный вес углерода (г)	100	100
Диаметр фильтра (см)	10.5	10.5
Высота слоя углерода (см)	3.00	2.36

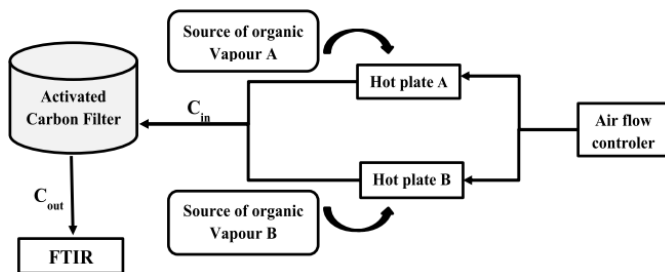


Рисунок 5.2: Экспериментальная установка, адаптированная для адсорбции смесей органических паров

В данном исследовании использовались три пары: циклогексан (C_6H_{12}), 1,2-дихлорэтан ($C_2H_4Cl_2$) и н-гептан (C_7H_{16}). Поскольку летучесть оказывает большое влияние на поведение адсорбции, бинарные смеси были сформированы на основе этого параметра и возможности обнаружения (без помех) инфракрасным прибором. В таблицах 5.2 и 5.3 приведены, соответственно, состав смесей с соответствующими углеродами и физические свойства органических соединений, использованных в данном исследовании, а экспериментальные условия представлены в таблице 5.4. Индекс А в каждой смеси относится к более летучему соединению. На рисунке 5.3 представлены кривые проскока для более летучего соединения А (поскольку оно проскакивается первым) для смесей 1 и 2.

Таблица 5.2: Исследуемые смеси и соответствующий используемый активированный уголь

Смесь	Пары		Используемый углерод
1	A	C ₂ H ₄ Cl ₂	Norit R1
	B	C ₇ H ₁₆	
2	A	C ₆ H ₁₂	Norit R1
	B	C ₂ H ₄ Cl ₂	
3	A	C ₆ H ₁₂	BPL
	B	C ₇ H ₁₆	
4	A	C ₂ H ₄ Cl ₂	BPL
	B	C ₇ H ₁₆	

Таблица 5.3: Физические свойства (при 20°C) органических соединений, использованных в исследовании

Пар	Давление насыщенных паров P _s (Мбар)	Коэффициент средства β	Плотность жидкости d _L (см ³ /г)	Концентрация насыщенных паров C _s (мг/л)	Температура кипения T _{eb} (°C)
C ₇ H ₁₆	46	1.50	0.68	190.8	98
C ₂ H ₄ Cl ₂	87	0.81	1.25	353.4	84
C ₆ H ₁₂	127	1.04	0.78	438.6	81

Таблица 5.4: Экспериментальные условия и состав смесей, используемых для испытаний на проскок

Смесь	Эксперимент	C _A (мг/л)	C _B (мг/л)	Q (л/мин)
(1) A: C ₂ H ₄ Cl ₂ B: C ₇ H ₁₆	1	20.31	20.73	35
	2	20.32	20.73	40
	3	20.33	20.72	50
	4	20.31	20.72	75
	5	20.31	10.35	35
	6	20.32	10.38	40
	7	20.33	10.19	50
	8	10.15	20.73	35
	9	10.18	20.73	40
	10	10.18	20.72	50
(2) A: C ₆ H ₁₂ B: C ₂ H ₄ Cl ₂	11	10.37	10.39	40
	12	10.37	10.39	50
	13	10.37	20.7	50
	14	20.28	10.18	40
(3) A: C ₆ H ₁₂	15	17.29	17.28	40

Смесь	Эксперимент	C_A (мг/л)	C_B (мг/л)	Q (л/мин)
В: C_7H_{16}				
(4)				
А: $C_2H_4Cl_2$	16	17.25	17.28	40
В: C_7H_{16}				

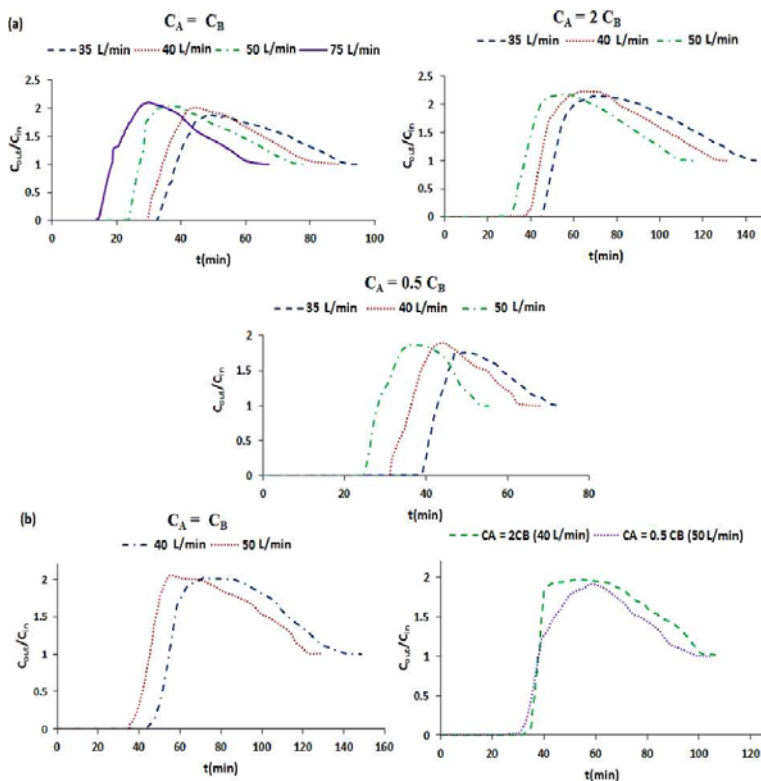


Рисунок 5.3: Кривые проскока А, (а) смеси (1), (б) смеси (2)

Как можно заметить, как поток воздуха, так и относительная концентрация соединений влияют на кривые проскока, следовательно, на время проскока и адсорбционную способность. Действительно, при равной концентрации А и В и увеличении потока воздуха время проскока уменьшается. Кроме того, изменение относительной концентрации более летучего соединения А при поддержании постоянного потока воздуха влияет на продолжительность сворачивания. Действительно,

когда соединение А преобладает в смеси, продолжительность сворачивания больше, чем когда его концентрация ниже, чем у соединения В. Эти наблюдения справедливы для смесей 1 и 2.

На основании этих наблюдений в следующем разделе будет предложена модель для оценки времени проскока бинарной смеси органических паров.

5.3 Моделирование времени проскока более летучего соединения А

Адсорбция нескольких компонентов характеризуется термодинамической конкуренцией между парами. Мы можем проиллюстрировать конкуренцию адсорбции соединений А и В на рисунке 5.4. В начале адсорбции имеется свободный объем для обоих соединений А и В (1). Затем сильно адсорбированный пар В продолжает поступать и забирает часть пара А (2), пока не достигнет своей емкости (без присутствия А). Однако пар А также обладает слабой способностью замещать часть В (3). Это явление приводит к кривой проскока соединения А, представленной на рисунке 5.5.

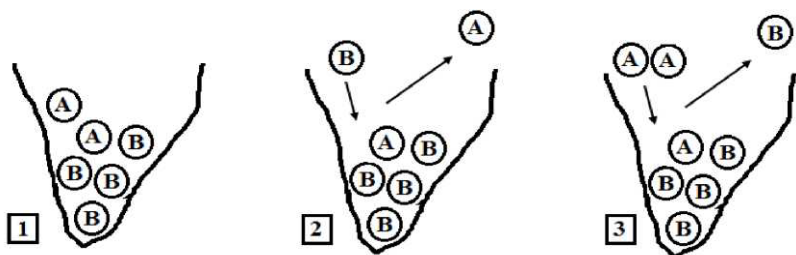


Рисунок 5.4: Явление конкуренции во время адсорбции бинарной органической смеси

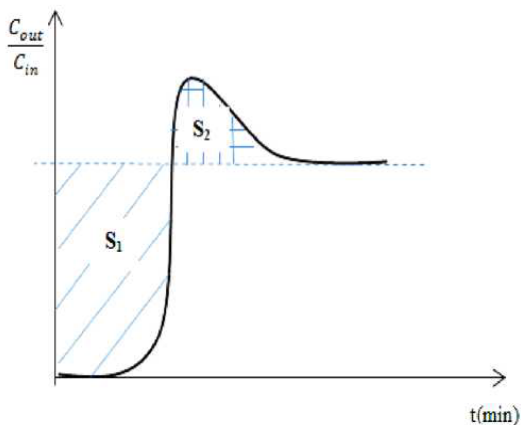


Рисунок 5.5: Кривая проскока более летучего соединения смеси (А)

Модель, построенная для оценки времени проскока более летучего соединения А в бинарной смеси, представляет собой полуэмпирическую модель, основанную на модели Уравнение Уилера-Джонаса (уравнение (5.1)) и процесс адсорбции, представленный на рисунке 5.4,

$$t_{bA(\text{theo})} = \frac{mW'_{e(A)\text{theo}}}{C_{inA}Q} - \frac{W'_{e(A)\text{theo}}\rho_B}{k_v C_{inA}} \ln\left(\frac{C_{inA} - C_{xA}}{C_{xA}}\right) \quad (5.1)$$

где:

$t_{bA(\text{theo})}$ – прогнозируемое время проскока А для достижения C_{xA} (мин);

$W'_{e(A)\text{theo}}$ – теоретическая адсорбционная способность А в смеси (г/г_{углерод});

C_{inA} – концентрация паров А на входе (г/см³);

C_{xA} – выбранная концентрация проскока (г/см³);

m – вес углеродного слоя (г_{углерод});

ρ_B – насыпная плотность углеродного слоя (г_{углерод}/см³);

Q – объемный поток воздуха (см³/мин);

k_v – общий коэффициент скорости адсорбции (мин⁻¹), который был рассчитан путем применения уравнения (5.2), где v_L

– линейная скорость (см/с), а A – площадь поперечного сечения угольного слоя (см²) [209].

$$k_v = 48 \beta^{0.33} v_L^{0.75} d_p^{-1.5} \quad (5.2)$$

$$v_L = \frac{Q}{A} \quad (5.3)$$

С другой стороны, определение теоретической адсорбционной емкости $W'_{e(A)theo}$ основано на уравнении Дубинина-Радушкевича и исключении объема, то есть путем изменения объема микропор, который уже не является общим объемом микропор углерода, а объемом микропор, доступным для A , (W'_0). Последний меньше первоначального объема микропор W_0 из-за занятия определенного адсорбционного пространства B ($W_{occ(B)}$). В то же время, часть пространства может быть высвобождена из-за ограниченной способности A замещать часть адсорбированного B (ΔW_{SB}). Определение этих величин было выполнено путем применения следующих уравнений. Уравнение (5.4) – это уравнение Дубинина-Радушкевича, в котором вводится W'_0 . Уравнение (5.5) дает уменьшенный объем микропор, доступный для A , а уравнение (5.7) используется для оценки объема адсорбированного пара B , замещенного паром A во время совместной адсорбции [204].

Последнее уравнение предложено на основе наблюдений, зафиксированных в предыдущих экспериментальных результатах. Действительно, различные тесты показывают, что взаимодействие между двумя парами A и B зависит от относительной концентрации, которая влияет на способность A замещать B и обратно. Также ясно, что изменение пара подразумевает изменение сродства, следовательно, влияет на значения емкости адсорбции и времени проскока. Соответственно, для выражения ΔW_{SB} необходимо учитывать концентрацию и сродство β паров A и B .

$$W'_{e(A)the} = W'_0 d_{LA} \exp \left[-\frac{BT^2}{\beta_A} \log^2 \frac{C_{sA}}{C_{inA}} \right] \quad (5.4)$$

$$W'_0 = W_0 - W_{occ(B)} + \Delta W_{SB} \quad (5.5)$$

$$W_{occ(B)} = \frac{W_{e(B)}}{d_{L(B)}} \quad (5.6)$$

$$\Delta W_{SB} = W_{occ(B)} \left(\frac{C_A}{C_B} \right)^{0.5} \left(\frac{\beta_A}{\beta_A + \beta_B} \right)^{0.6} \quad (5.7)$$

где:

W_0 – начальный объем микропор углерода ($\text{см}^3/\text{Г}_{\text{углерод}}$);

W'_0 – уменьшенный объем микропор, доступный для А ($\text{см}^3/\text{Г}_{\text{углерод}}$);

$W_{occ(B)}$ – объем, занимаемый совместным паром ($\text{см}^3/\text{Г}_{\text{углерод}}$);

ΔW_{SB} – объем адсорбированных паров В, замещенных парами А в процессе совместной адсорбции ($\text{см}^3/\text{Г}_{\text{углерод}}$);

d_L – плотность паров адсорбата ($\text{г}/\text{см}^3$);

B – структурная константа углерода (К^{-2});

T – температура испытания (К);

β – коэффициент сродства органических паров;

C_s – концентрация загрязняющего вещества, соответствующая давлению насыщенных паров загрязняющего вещества при T ($\text{г}/\text{см}^3$);

C_{in} – концентрация пара на входе ($\text{г}/\text{см}^3$).

Для подтверждения предложенной модели необходимо сравнение с экспериментальными результатами. Поэтому экспериментальная адсорбционная емкость А в смеси ($W'_{e(A)exp}$) была рассчитана для экспериментов смесей 1 и 2 из таблицы 5.4 с использованием площади S_1 на рисунке 5.5 по уравнению (5.7).

$$W'_{e(A)exp} = \frac{S_1 * Q * C_{inA}}{m} \quad (5.7)$$

где:

S_1 – площадь, рассчитанная по кривой проскока (мин);

C_{inA} – концентрация паров на входе А ($\text{г}/\text{см}^3$);

Q – объемный поток воздуха ($\text{см}^3/\text{мин}$);

m – вес углерода (г);

$W'_{e(A)exp}$ – экспериментальная адсорбционная способность более летучего соединения А, (г/г_{углерод}).

Предсказанное и экспериментальное время проскока пара А и относительная разница между этими значениями показаны в таблице 5.5. Рисунок 5.6 также иллюстрирует это сравнение. Можно отметить, что модель может дать приемлемое предсказание времени проскока. Фактически, около 85% прогнозируемых значений имеют разницу менее или равную 10% от экспериментальных значений. Оставшиеся 15% имеют более высокий отброс (~13%), однако, этот отброс всегда в смысле недооценки времени проскока, что является в смысле безопасности.

Впоследствии, чтобы проверить применимость предложенной модели к другим комбинациям, были проведены два дополнительных испытания с углеродным ВРЛ (см. таблицы 5.3 и 5.4). Результаты также приведены в таблице 5.5 и на рисунке 5.6. Прогнозируемое время проскока для смесей 3 и 4 соответствует той же тенденции, что и для предыдущих смесей 1 и 2, на основе которых была построена модель.

Таблица 5.5: Экспериментальное и прогнозируемое время проскока и их относительное отбрасывание

Смесь	Эксперимент	$t_{b\ exp}$ (мин)	$t_{b\ theo}$ (мин)	Относительная разница (тео-эксп)/тео (%)
(1)	1	26	27.2	+4.41
	2	21	23.4	+10.26
	3	18	18.3	+1.64
	4	11.9	11.5	-3.48
	5	41	38	-7.89
	6	37	32.7	-13.15
	7	29	25.7	-12.84
	8	37	34.6	-6.94
	9	30.2	29.8	-1.34
	10	24.2	23.2	-4.31
(2)	11	40.3	38.5	-4.68
	12	28	30.1	+6.98
	13	23.4	22.8	-2.63
	14	29	26.4	-9.85

Смесь	Эксперимент	$t_{b \text{ exp}}$ (мин)	$t_{b \text{ theo}}$ (мин)	Относительная разница (тео-эксп)/тео (%)
(3)	15	13.2	13.7	+3.65
(4)	16	19.3	17.5	-10.28

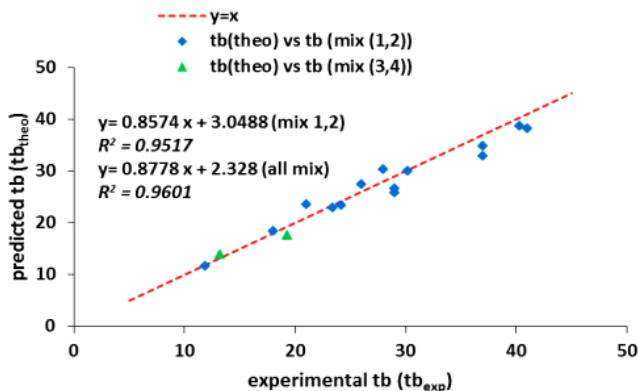


Рисунок 5.6: Сравнение предсказанного и экспериментального времени проскока, (◆) смеси 1 и 2, (▲) смеси 3 и 4.

Следующие результаты были получены впоследствии и не учитывались при построении модели. Это предварительные результаты, которые могут быть полезны для дальнейших исследований, направленных на более точную оценку времени проскока для смесей органических паров. Действительно, эти эксперименты проливают больше света на явление замещения во время адсорбции смесей органических паров.

В этих экспериментах время проскока пара В (C_7H_{16}) было измерено в единственном виде. Исходя из этого времени (34 мин), были выбраны три различных времени (t_i) для экспериментов по адсорбции смесей, которые проводились следующим образом. Сначала в поток воздуха вводится пар В (один) в течение времени t_i , по достижении этого времени t_i введение В прекращается, а затем в поток воздуха вводится пар А (C_6H_{12}). Испытание продолжается до проскока паров А, после чего регистрируется время t_{bA} . Испытания проводились с ВРЛ в тех же условиях, что и в смеси (3). Результаты эксперимента приведены в таблице (5.6) и на рисунке (5.7), где $t_i=0$ мин относится к одновременному впрыску А и В.

Таблица 5.6: Экспериментальное время проскока А, соответствующее различным значениям t_i

t_i (мин)	0	15	20	25
$t_{вА}$ при $C_{out}=10$ ppmv (мин)	13.5	11.5	10.2	5.5

Результаты показывают, что чем ближе значения t_i к времени проскока В, тем короче время проскока А. Это связано с уменьшением доступного объема для А. Действительно, В занимает большую часть пространства, когда пар А прибывает в углеродный слой, и поскольку А более летуч, он не может значительно заменить пар В. Следовательно, он быстрее отгоняется из углеродного слоя. В то время как в случае впрыска за то же время, поскольку А движется быстрее в потоке воздуха, он прибывает сначала попадает на угольный слой, пока еще имеется большой объем, прежде чем он будет замещен паром В. Эти результаты дают лучшее описание конкурентной адсорбции между двумя соединениями и могут способствовать более точной количественной оценке этого явления в случае органических смесей.

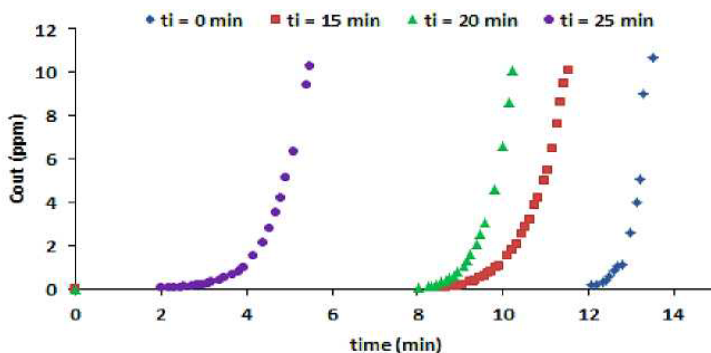


Рисунок 5.7: Кривые проскока пара А в различные моменты времени t_i

5.4 Анализ взаимодействия паров горчичного газа с пористыми углеродными тканями

В статье D.A. Giannakoudakis, M. Barczak, M. Florent, T.J. Vandosz // *Chemical Engineering Journal* проведены исследования четырех пористых текстильных изделий с активированным углем были оценены в качестве защитных сред от паров 2-хлорэтилэтилсульфида, заменителя боевого химического вещества горчичный газ. В отличие от других результатов, представленных в литературе, которые были собраны в растворах, наши эксперименты проводились в паровой фазе в окружающем воздухе, и эти условия напоминают условия потенциальных применений боевых отравляющих веществ. Помимо определения максимальной адсорбционной способности, прочность адсорбции/взаимодействия также оценивалась на основе испытаний на десорбцию. Испытанные текстильные изделия были способны адсорбировать заметное количество 2-хлорэтилэтилсульфида (до 324 мг/г). Степень десорбции, в большей степени, чем степень адсорбции, контролировалась микропористостью и химическим составом поверхности; однако соответствующие факторы были признаны очень сложными. Анализ верхнего пространства адсорбционной системы и поверхности образцов после воздействия 2-хлорэтилэтилсульфида показал, что изученные текстильные материалы также способны разлагать молекулы 2-хлорэтилэтилсульфида до менее токсичных соединений. Полученные результаты показали, что пористые углеродные ткани могут выступать не только в качестве высокоэффективных адсорбентов токсичных паров, но и в качестве катализаторов их разложения.

Первое массовое развертывание боевых отравляющих веществ относится к Первой мировой войне, когда различные токсичные химические соединения использовались на полях сражений для массовой ликвидации войск [156]. К счастью, противогазы были быстро разработаны и широко использовались во время Первой мировой войны для защиты солдат. В первых противогазных фильтрах использовались прокладки и текстиль, пропитанные различными растворами, нейтрализующими токсичные пары и газы. Основным недостатком была ограниченная

продолжительность защиты, которую они предлагали, и проблемы с дыханием из-за нарушения воздушного потока.

Учитывая все недостатки, усилия были сосредоточены на поиске материалов, способных детоксицировать/защищать, используя скорее процесс адсорбции, чем химическую нейтрализацию. Активированные угли, новые материалы того времени, были идеальными кандидатами из-за их высокой пористости, особенно микропористости, в сочетании с низкой плотностью. Канистры для масок, наполненные активированным углем, обеспечивали достаточную защиту от всех токсичных соединений, используемых на полях сражений Первой мировой войны, включая хлор, фосген и слезоточивые газы. Древесные угли были первыми адсорбентами на основе углерода, используемыми внутри металлических барабанов [118].

Потребность в высокореактивных центрах, способных сильно адсорбировать летучие пары и газы, образующиеся при каталитическом разложении боевых отравляющих веществ, привела к осаждению различных химически активных соединений на поверхности углерода. Очень важным классом пропитанного активированного угля, используемого в военных целях в противогазах, являются ветлериты [118, 176], которые содержат различные комбинации металлов, таких как Cu, Ag, Zn и Mo, в качестве активных центров адсорбции.

Горчичный газ – это пузырчатое соединение, которое часто называют Королем боевых газов. Его общее название – сернистая горчица, из-за характерного гнилостного запаха, напоминающего запах растений горчицы или чеснока. В химической терминологии он рассматривается как бис(2-хлорэтил) сульфид ($\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$). Горчичный газ представляет собой стабильное соединение, обладающее способностью проникать через ткани и кожу, действуя первоначально как раздражитель путем образования волдырей на коже, а затем атакуя дыхательные пути. Он проникает в живые клетки через клеточную мембрану, где его гидролиз приводит к образованию HCl и алкилированию белков. Таким образом, помимо необходимости в противогазах для защиты органов дыхания, опасность горчичного газа привела к необходимости разработки современной униформы и снаряжения для военных бойцов [210].

Новый подход к разработке современной солдатской формы основан на применении различных слоев отличительной деятельности для защиты и комфорта. Желаемой особенностью также является гибкость защитной среды. Для этого пористый текстиль на основе углерода представляет интерес в качестве потенциального адсорбирующего слоя сложной композиции одежды [210-211].

Таким образом, целью данного исследования является сравнение характеристик четырех различных пористых текстильных материалов с активированным углем в качестве 2-хлорэтилэтилсульфида ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$) адсорбентов/реакционноспособных адсорбентов. Мы фокусируемся на определении их максимальной адсорбционной способности, степени десорбции после воздействия загруженных адсорбентов на условия окружающей среды и скорости адсорбции/десорбции. Поскольку горчичный газ не может быть использован в академическом учреждении, химическим веществом, используемым в этом исследовании, является 2-хлорэтилэтилсульфид, который широко используется в качестве горчичного газа.

Кроме того, мы фокусируемся на выявлении важных особенностей поверхности, регулирующих процесс адсорбции/десорбции, и на оценке важности этих особенностей. Важно отметить, что в наших экспериментах рассматриваются взаимодействия заменителя боевых отравляющих веществ с текстилем в паровой фазе без присутствия какой-либо добавки (перекиси водорода, единичного кислорода и т.д.) и без облучения ультрафиолетовым светом. Таким образом, мы используем условия, отличные от тех, которые часто рассматриваются в литературе [212-215].

В этой работе были использованы четыре различных углеродных пористых текстильных материалов с активированным углем. Текстильные материалы с активированным углем двойного переплетения были приобретены у компании Charcoal House LLC, и здесь они упоминаются как KnT и DWe соответственно. Другой текстиль на основе углерода был получен в Национальной лаборатории Oak Ridge (любезно предоставлено доктором C.I. Contescu), и он упоминается как WWp. Все текстильные изделия сушили в течение 8 часов в

духовке при температуре 90°C перед дальнейшими экспериментами. Еще один углеродный текстиль был получен из Центра исследований (Stedfast). Этот текстиль имел два внешних защитных нейлоновых слоя, по одному с каждой стороны, поэтому для его удаления образец этого текстиля погружали на кипящую водяную баню на 30 мин при одновременном перемешивании. После этой обработки нейлоновые слои с обеих сторон легко отделялись механическим способом, а основной углеродный слой (текстиль) сушили при 90°C в течение 12 часов.

После такой обработки текстиль называют ССm. Исходя из массы отделенных слоев нейлона, углеродная фаза соответствует 61,2% от общей массы исходного текстиля (СС). Образцы были высушены в печи перед их дальнейшим испытанием.

Определение пористости: Изотермы адсорбции азота измеряли при -196°C на анализаторе ASAP 2020 (Micromeritics) после дегазации образцов при 120°C в течение 16 ч. Удельные площади поверхности ($S_{\text{ВЕТ}}$) оценивали методом ВЕТ. Общие объемы пор (V_i) рассчитывали путем преобразования количества, адсорбированного при $p/p_0 \approx 0,99$, в объем жидкого адсорбата. Объемы микропор, V_{mic} , распределение пор по размерам и объем конкретных пор были рассчитаны с использованием NLDFT.

XPS: Анализ химического состава пористых текстильных материалов с активированным углем проводился на спектрометре Physical Electronics PHI 5000 VersaProbe II с источником рентгеновского излучения $\text{Al}_{K\alpha}$ (50 Вт, 15 кВ, 1486,6 эВ). Давление в аналитической камере составляло $7,4 \times 10^{-8}$ Па. Сбор и анализ данных проводились с использованием программного пакета SmartSoft-VP2.6.3.4. Фон типа Shirley был вычтен из сигналов. Энергия связи обнаруженных уровней ядра элемента была точно определена путем сопоставления зарегистрированных спектров с использованием кривых Гаусса–Лоренца.

pH поверхности: 0,1 г текстильного материала суспендировали в 50 мл воды и стабилизировали в течение ночи перед измерением. Затем измеряли pH раствора с помощью титратора 888 Titrando (Metrohm).

Сканирующая электронная микроскопия: Микрофотографии СЭМ были получены при различных увеличениях с

использованием прибора Zeiss Supra 55 VP при ускоряющем напряжении 5 кэВ.

Термический анализ проводили с помощью SDT Q600 (TA instruments). Образцы нагревали в потоке гелия (100 мл/мин) до 1000°C со скоростью 10°C/мин. Продукты разложения анализировали с помощью масс-спектрометрической системы Omnistar GSD 320 Pfeiffer Vacuum).

Спектры комбинационного рассеяния собирали с помощью спектрометра комбинационного рассеяния (inVia Reflex, Renishaw) с полупроводниковым лазером с длиной волны 785 нм.

5.5 Адсорбция 2-хлорэтилэтилсульфида/реактивная адсорбция. Анализ свободного пространства и экстрактов с помощью ГХ-МС

Закрытая система адсорбции паров во флаконах (ViV). Закрытая система адсорбции паров во флаконах использовалась для оценки взаимодействия паров заменителя 2-хлорэтилэтилсульфида с тканями. Стекланный флакон объемом 1 мл, содержащий образец ткани около 20 мг, помещали в реакционный сосуд объемом 20 мл. Все текстильные изделия сушили в течение ночи в духовке при температуре 90°C перед экспериментами по адсорбции. Жидкую форму суррогата (20 мкл) помещали во второй флакон объемом 1 мл, расположенный внутри реакционного сосуда. Последний был немедленно герметично запечатан с помощью колпачка с перегородкой. Сосуды выдерживали при комнатной температуре при облучении окружающим светом в течение различных интервалов времени (1, 3 и 7 дней). Длительное время воздействия (3 и 7 дней) использовали для того, чтобы обеспечить насыщение свободного пространства парами суррогата, достичь квазиравновесия всех поверхностных реакций, определить максимальную степень адсорбции 2-хлорэтилэтилсульфид/реактивной адсорбции и изучить эволюцию детоксикации. Через 1, 3 и 7 дней с помощью шприца отбирали 40 мкл воздуха из свободного пространства и вводили в прибор ГХ-МС (Shimadzu Q5000). Наконец, сосуды были открыты, и флаконы с тканями были взвешены. Прирост массы в результате взаимодействия с парами 2-хлорэтилэтилсульфида/продуктами

поверхностной реакции поверхностных реакций регистрировали и выражали в виде поглощения массы (ПМ, мг/г).

Десорбция. После того, как основные реакционные сосуды ViV были открыты, маленькие флаконы, содержащие открытые текстильные изделия, оставляли в вытяжном шкафу в условиях окружающей среды (ae), и через 4, 24 и 48 ч их взвешивали. Десорбированное количество рассчитывали как разность масс флакона до и после процесса десорбции.

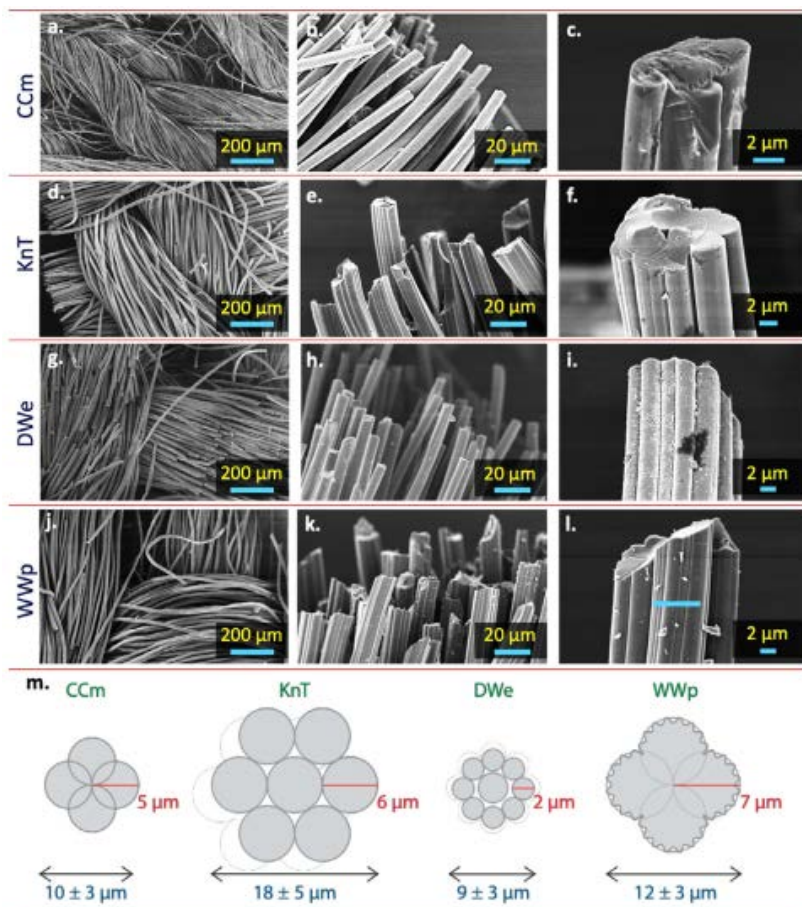


Рисунок 5.8: Изображения СЭМ при различных увеличениях и схематическое представление структуры волокон и субволокон (указаны средние размеры)

Обнаружение/определение летучих продуктов в свободном пространстве закрытой адсорбционной системы ViV проводили с использованием ГХ-МС Q5000 (Shimadzu). Разделение соединений проводили в капиллярной колонке из плавленого кремнезема длиной 30 м, внутренним диаметром 0,25 мм и толщиной пленки жидкости 0,25 мкм (Restek Rtx-1). Подробную информацию о программе работы ГХ можно найти в ссылке.

Морфологию углеродного текстиля материалов с активированным углем оценивали методом СЭМ при различных увеличениях (рисунок 5.8). Микрофотографии с низким увеличением показывают цилиндрические нити пучков волокон. Средний диаметр составляет 300, 420, 500 и 600 мкм для ССм, КнТ, DWe и WWр соответственно. В то время как в случае ССм консолидированные волокна имеют спирально скрученный упакованный узел, все остальные волокна имеют почти параллельное выравнивание. Размеры волокон определяли по изображениям СЭМ со средним увеличением (рисунок 5.8 – b, e, h, k). Волокна DWe являются самыми маленькими (от 7 до 11 мкм), а КнТ – самыми большими (от 12 до 24 мкм). Изображения с наибольшим увеличением (рисунок 5.8 – c, f, l) показали, что поверхности волокон КнТ и WWр более ребристые, чем поверхности волокон ССм и DWe. Кроме того, поверхность DWe украшена частицами/дефектами небольшого размера (рисунок 5.8). Поверхность волокон WWр имела волнообразную морфологию. Общей особенностью всех материалов является наличие нескольких смежных подслоев, компактно и сплоченно уложенных друг на друга. Однако размер подслоев варьируется в зависимости от исследуемых тканей и составляет от 2 до 7 мкм. Иллюстрация структуры волокон представлена на рисунок 5.8 m. В случае КнТ также видны промежутки между субволоконками. Это может быть полезно для диффузии молекул адсорбата к активным участкам адсорбции.

Значения рН поверхности приведены в таблице 5.7. Все испытанные текстильные изделия, кроме КнТ, имели рН поверхности, близкий к нейтральному (рН ~ 7). Только поверхностный рН ткани КнТ составлял 4,9, что свидетельствует о значительной поверхностной кислотности. Другой характеристикой, которая, как часто сообщается, играет важную роль в

эффективности адсорбции, является уровень гидрофильности, который можно приблизительно определить по количеству воды, связанной с поверхностью, выделяющейся при нагревании (таблица 5.7). Все углеродные текстильные изделия показали значительную потерю веса после этапа дегазации, выполненного перед измерением изотерм адсорбции азота. КпТ (25,1 %) обладал самой высокой способностью удерживать воду, и это поведение может быть связано с полярными кислотными группами, присутствующими на его поверхности.

Таблица 5.6: Параметры пористой структуры, рассчитанные по результатам измерений адсорбции азота.

Образец	$S_{\text{ВЕТ}}$ (m^2/g)	V_t (cm^3/g)	$V_{\text{T}}\text{DFT}$ (cm^3/g)	$V_{<0.7\text{nm}}$ DFT (cm^3/g)	$V_{0.7-1\text{nm}}$ DFT (cm^3/g)	$V_{1-2\text{nm}}$ DFT (cm^3/g)	$V_{2-4\text{nm}}$ DFT (cm^3/g)	$V_{\text{mic}}/V_{\text{T}}\text{DFT}$
CCm	922	0.49	0.41	0.11	0.05	0.17	0.08	0.80
КпТ	994	0.52	0.43	0.20	0.06	0.14	0.02	0.94
DWe	956	0.50	0.42	0.19	0.07	0.12	0.05	0.88
WWp	801	0.42	0.35	0.18	0.05	0.08	0.03	0.91

Таблица 5.7: рН поверхности, потери массы после дегазации и коэффициенты комбинационного рассеяния I_D/I_G для исследуемых текстильных изделий

Образец	рН	Потеря веса после дегазации	Отношение I_D/I_G по спектрам комбинационного рассеяния
CCm	6.8	20.6%	0.87
КпТ	4.9	25.1%	0.91
DWe	6.6	16.6%	0.88
WWp	7.4	21.0%	0.89

Для дальнейшего изучения природы поверхностных функциональных групп был проведен XPS-анализ. Результаты деконволюции сигналов $1s$, $O1s$, $N1s$ и $S2p$ представлены в таблице 5.8. Все текстильные изделия содержат азот и кислород. Сера также была обнаружена в следовых количествах на поверхности всех образцов, за исключением образцов WWp. КпТ имеет самое высокое содержание кислорода, азота и серы на поверхности. Обнаруженные азотсодержащие группы были связаны с пирролом, амидом или амином, в то время как атомы

кислорода были обнаружены в основном в форме карбонила. Было обнаружено, что КпТ имеет наибольший вклад C=O среди всех протестированных образцов. Высокий вклад функциональных возможностей гетероатома, если он находится в кислых группах, может привести к его самому низкому поверхностному рН, как обсуждалось выше. Эта кислая и неоднородная поверхность приводит к большому количеству хемосорбированной воды/O₂/CO₂. Напротив, текстиль ССт содержит наименьшее количество кислорода на поверхности, а содержание азота аналогично содержанию КпТ. Расположение атомов на поверхностях DWe и WWp похоже друг на друга. В этих двух образцах азота меньше, чем в двух других, а количество кислорода такое же, как и в ССт. Несмотря на то, что содержание азота одинаковое, его химический состав отличается. Наиболее заметным различием в химическом составе поверхности между DWe и WWp является присутствие серы в первом образце. Оба этих текстиля также имеют очень схожую структуру пор.

Таблица 5.8: Соотношение ID/IG из спектров комбинационного рассеяния света Является результатом деконволюции спектров XPS C 1s, O 1s, N 1s и S 2p. Содержимое элемента выделено жирным шрифтом.

Энергия связи [эВ]	Уступка облигаций	ССт	КпТ	DWe	WWp
	C 1s	80.4	64.4	81.6	83.2
284.8	C-C sp ²	70.2	63.8	81.4	81.6
286.1	C-O (фенол, спирт, эфир)	18.1	22.3	12.2	11.7
287.2	C=O (карбонил, хинон)	7.6	8.2	4.4	4.8
288.7	O=C-O (карбокисильный)	4.1	5.6	2.0	1.9
	O 1s	13.7	28.9	15.9	14.8
531.0	C=O карбонил, хинон, карбоновая кислота, сульфоксид/сульфон	11.2	55.1	12.3	17.4
532.3	C-O	63.6	35.4	76.3	74.1
533.6	Вода или хемосорбированный O ₂ , CO ₂	25.2	9.5	11.4	8.4
	N 1s	5.7	6.2	1.9	2.1
398.6	пиридин	18.7	8.8	28.6	29.9
399.6	пиррол, амин, амид	-	-	-	70.1
400.3	четвертичный азот/аммоний, -NO _x	81.3	91.2	71.4	-
	S 2p_{3/2}	0.13	0.5	0.4	0

Энергия связи [эВ]	Уступка облигаций	CCm	KnT	DWe	WWp
164.9	R-S– в тиоле, бисульфидях, тиофенах	-	29.7	-	-
168.6	R ₂ -SO в сульфоксидах, R-S(O ₂) в сульфонах	100	70.3	100	-

Соотношения гетероатомов (N, O и S) на атом углерода приведены на рисунке 5.9.

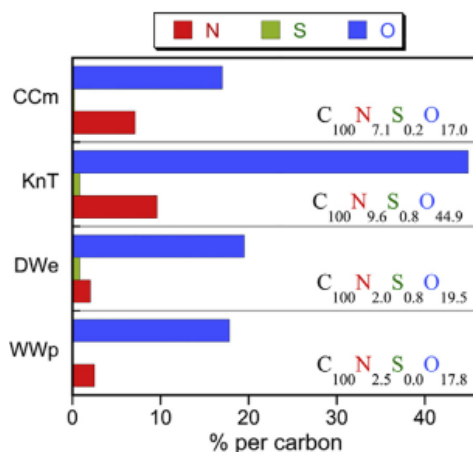


Рисунок 5.9: Количество гетероатомов (N, S, O) на сотню атомов C и результирующие составы поверхности

Адсорбционную способность всех текстильных изделий против паров горчичного газа, 2-хлорэтилэтилсульфида [216], оценивали на основе поглощения массы (ПМ, выраженного в мг/г) после воздействия. Эти значения были измерены, как указано в разделе эксперимента, в течение трех различных периодов времени: 1, 3 и 7 дней. Результаты представлены на рисунке 5.10. CCm выявил самое высокое значение ПМ в 255 мг/г после 24 ч воздействия. Массовое поглощение различных активных неорганических наноматериалов при тех же условиях находилось в диапазоне от 24 до 171 мг/г после суток взаимодействия. В частности, на наносферах титаната бария массовое поглощение при аналогичных условиях составило 171

мг/г [216], а на наночастицах пероксида цинка – 117 мг/г [217]. Окисленные наносферы графитового нитрида углерода проявляли фотоактивность при воздействии паров 2-хлорэтилэтилсульфида, а измеренное поглощение массы составляло 95 мг/г при световом облучении. Среди различных протестированных оксидов/гидроксидов металлов гидроксид циркония показал самый высокий ПМ (93 мг/г), а оксид церия – самый низкий (24 мг/г) [218].

Интересно, что количество ССт не сильно увеличилось при увеличении времени экспозиции, и даже после 7-дневного воздействия наблюдалась тенденция к небольшому снижению. Эта тенденция, помимо относительно быстрой кинетики, может указывать на потенциальную реакционную способность, которая привела к деградации адсорбированных молекул 2-хлорэтилэтилсульфида внутри пор и десорбции слабо адсорбированных продуктов поверхностной реакции.

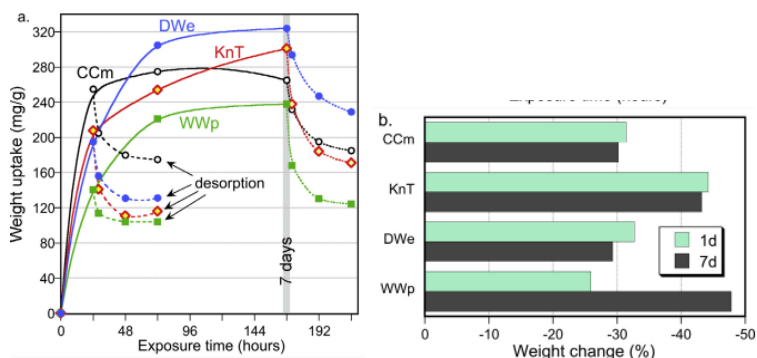


Рисунок 5.10: Изменение поглощения массы после воздействия паров 2-хлорэтилэтилсульфида в течение 24, 72 и 168 ч (сплошные линии) и изменение десорбции (пунктирные линии) во время воздействия воздуха после адсорбции в течение 4, 24 и 48 ч (а) и максимальные количества десорбированных, выраженные как изменение массы образцов, подвергшихся воздействию на воздухе в течение 48 ч после воздействия 2-хлорэтилэтилсульфида в течение 1 и 7 дней (б)

Другие три текстильных изделия показали увеличение ПМ с увеличением времени воздействия 2-хлорэтилэтилсульфида. Это увеличение достигло одной трети их массы. Самый высокий ПМ

был обнаружен для DWe после 7 дней воздействия, и он был равен 324 мг/г, за которым следует КпТ (301 мг/г). WWP показал наименьшую адсорбционную способность, и его ПМ через 7 дней составил 238 мг. Увеличенное время выдержки использовалось для достижения квазиравновесия во флаконах из-за низкого давления паров 2-хлорэтилэтилсульфида. Важно отметить, что максимальное поглощение паров горчичного газа активированным углем после воздействия в течение 35 дней в аналогичных статических условиях, как сообщалось, составило 385 мг/г и только 120 мг/г через 7 дней. 2-хлорэтилэтилсульфид рассматривается как горчичный газ. Поскольку разница между этими двумя молекулами заключается в еще одном атоме Cl в случае горчичный газ, ожидается некоторое сходство в поведении разложения. В случае с нашим текстилем было установлено, что 7 дней достаточно для достижения равновесия с поглощением массы в диапазоне 300 ± 50 мг/г. Таким образом, эти результаты подтверждают пригодность материалов для защиты солдат и демонстрируют их превосходство над порошкообразными активированными углями. Степень поглощения веса указывает на CSt как на лучший текстиль для защиты (1 день), в то время как DWe можно считать лучшим, исходя из количества токсичных паров, оставшихся на его поверхности (через 7 дней и после воздействия воздуха).

5.6 Адсорбция газа SO₂ на углеродных наноматериалах: сравнительное исследование

Благодаря их высокой устойчивости к агрессивным газам адсорбенты на основе углерода предпочтительно используются для адсорбционного удаления SO₂. В настоящем исследовании адсорбция SO₂ на различных углеродных наноматериалах, а именно на углеродных наноматериалах в форме рога, многостенных углеродных нанотрубках, одностенных углеродных нанотрубках и вертикально выровненных углеродных нанотрубках, исследуется и сравнивается с характеристиками адсорбции активированного угля и оксида графена. Впервые дается всесторонний обзор адсорбционных свойств этого семейства углеродных адсорбентов. Обсуждается относительное

влияние площади поверхности и функциональных групп на характеристики адсорбции SO_2 . Значения изостерической теплоты адсорбции рассчитываются для количественной оценки характера взаимодействия между молекулой SO_2 и адсорбентом. Самое главное, что в то время как установлено, что хемосорбция доминирует в адсорбционном поведении активированного угля, адсорбция SO_2 на углеродных наноматериалах происходит по физическому механизму адсорбции.

По сравнению с традиционными методами, такими как абсорбция в жидкостях, адсорбционное удаление токсичных для окружающей среды газов, например SO_2 , имеет ряд преимуществ, таких как простота регенерации, низкие эксплуатационные расходы и простая конструкция установки [219]. Следовательно, за последние несколько лет было исследовано большое разнообразие адсорбентов, например, для очистки дымовых газов. К ним относятся, но не ограничиваются ими, различные цеолиты, металлорганические каркасы, мезопористый кремнезем и углеродные наноматериалы. Благодаря своей более высокой устойчивости к воздействию влаги и агрессивных газов (типичные условия для дымовых газов) адсорбенты на основе углерода особенно интересны для удаления SO_2 . Фактически, материалы с активированным углем являются одним из наиболее широко используемых сорбентов для извлечения SO_2 [219]. За последние два десятилетия было открыто богатое семейство различных углеродных наноматериалов, таких как фуллерены, углеродные нанотрубки (CNT), графен и оксид графена. В отличие от активированного угля, эти наноматериалы имеют определенную геометрию с отчетливой структурой пор. Сан и др. исследовали характеристики адсорбции SO_2 одностенных углеродных нанотрубок, многостенных углеродных нанотрубок и активированного угля при атмосферном давлении и при очень низких концентрациях SO_2 . Здесь проводится сравнительное исследование характеристик адсорбции SO_2 более широкого спектра углеродных наноматериалов, таких как углеродные нанотрубки, вертикально выровненных углеродных нанотрубок, углеродных наноматериалов в виде рога и оксида графена, в атмосфере чистого SO_2 при различных температурах вплоть до его давления насыщения.

Схема различных адсорбентов, исследованных в этой работе, показана на рисунке 5.11. Активированный уголь Norit R1 Extra имеет неупорядоченную структуру пор (рисунок 5.11 а), а пористость возникает в результате случайной укладки основной структурной единицы, которая может представлять собой плоские ароматические структуры менее 10-20 колец, простирающиеся на 2-4 слоя или дефектные слои микрографена. С такой морфологией он представляет собой типологический углеродный адсорбент с расширенным структурным беспорядком. Оксид графена имеет двумерную слоистую структуру, как схематично показано на рисунок 5.11 б. Исходным материалом для синтеза оксид графена является графит, окисление которого вводит кислородные функциональные возможности, что, в свою очередь, увеличивает разделение слоев и делает материал гидрофильным. Последующая стадия отшелушивания разделяет слои, тем самым значительно увеличивая доступную площадь поверхности, что приводит к образованию одно- или многослойного оксида графена. В нашей предыдущей работе с помощью анализа XPS мы показали, что кислородные функциональные возможности, присутствующие в оксид графена, находятся в форме гидрокси- и карбокси-групп. Настраиваемость материала с точки зрения пористости и степени функционализации делает оксид графена прототипом гидрофильного углеродного адсорбента и, как таковой, интересным для изучения адсорбции газа в 2D-материалах. Углеродные наноматериалы имеют трубчатую структуру с закрытой конусообразной структурой на одном конце (рисунок 5.11 с). Отдельные углеродные наноматериалы с закрытой конусообразной структурой обычно являются одностенными с внутренним диаметром 2-4 нм. Уникальной характеристикой углеродных наноматериалов с закрытой конусообразной структурой является жесткая сферически агрегированная структура диаметром 50-100 нм. Синтезированные таким образом углеродные наноматериалы в форме рога закрыты, и внутренняя часть недоступна для молекул газа. Окислительная обработка, такая как нагрев на воздухе, O_2 или CO_2 , используется для открытия углеродных наноматериалов с закрытой конусообразной структурой, тем самым увеличивая доступную

площадь поверхности в 3-4 раза. Углеродные наноматериалы с закрытой конусообразной структурой имеют комбинацию микромезопор и представляют интерес для применения в газовой адсорбции, поскольку их можно производить в больших количествах с высокой чистотой.

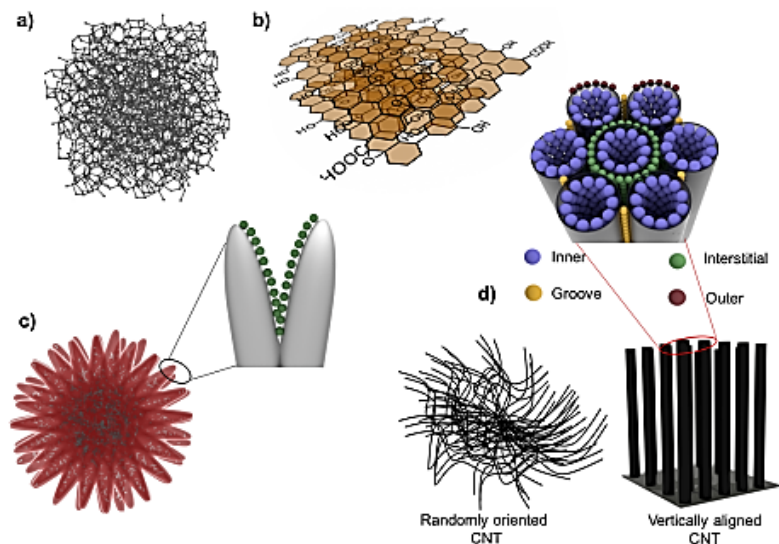


Рисунок 5.11: Схема различных адсорбентов:

- a) активированный уголь, b) оксид графита, c) углеродных наноматериалов с закрытой конусообразной структурой, d) углеродные нанотрубки.

Углеродные нанотрубки также имеют четко определенную структуру и могут быть представлены в виде плавно свернутого графенового листа. Поскольку в одностенных углеродных нанотрубках внутренняя и внешняя поверхности доступны для адсорбции, теоретическая площадь поверхности превышает $2500 \text{ м}^2/\text{г}$. Однако на практике площадь поверхности намного меньше, поскольку углеродные нанотрубки редко существуют в виде изолированных углеродных нанотрубок, но обычно агрегируются с образованием пучков, которые значительно уменьшают доступную площадь поверхности. В зависимости от метода синтеза углеродные нанотрубки могут быть либо ориентированы случайным образом, либо расположены параллельно

друг другу, что приводит к предпочтительному выравниванию (рисунок 5.11 d). При правильном выборе параметров синтеза может быть реализована ориентация роста углеродных нанотрубок перпендикулярно подложке, и такие трехмерные структуры углеродные нанотрубки называются вертикально выровненными углеродными нанотрубками. По сравнению со случайно ориентированными углеродные нанотрубки, вертикально выровненные углеродные нанотрубки сохраняют характерную связанную морфологию в макроразмерах, что приводит к четкой определенной структуре, как показано на рисунке 5.11 d. Газы могут адсорбироваться на внутренней части углеродных нанотрубок, известных как эндодральные участки, на промежуточных участках, образованных из-за параллельной укладки на углеродные нанотрубки в таких пучках вертикально выровненными углеродными нанотрубками, на участках канавок, присутствующих на пересечении двух углеродных нанотрубок, а также на внешней периферии. Эти различные центры адсорбции различаются по своей энергии адсорбции из-за разницы в координационном числе атомов углерода и эффектов кривизны. Наличие этих многочисленных четко определенных и воспроизводимых центров адсорбции делает вертикально выровненные углеродные нанотрубки идеальной модельной структурой для исследования и понимания адсорбции газа в одномерных углеродных материалах. В наших предыдущих работах мы показали успешное применение вертикально выровненные углеродные нанотрубки в качестве модельной структуры для комбинированного теоретического и экспериментального исследования адсорбции газа в углеродных материалах.

В настоящем исследовании характеристики поглощения SO_2 различными углеродными наноматериалами, а именно одностенными углеродными нанотрубками, многостенными углеродными нанотрубками, вертикально выровненными углеродными нанотрубками и углеродными наноматериалами в форме рога, исследованы и сравниваются с адсорбцией SO_2 на активированном угле Norit R1 Extra и графене оксид. Поскольку присутствие кислорода и влаги (типичные условия для дымовых газов) может усложнить интерпретацию поведения адсорбции,

изотермы адсорбции регистрируются в атмосфере чистого CO_2 . Возможность получения данных о равновесной адсорбции чистого газа SO_2 в этих экспериментальных условиях имеет большое значение для теоретических исследований адсорбции и исследований селективности газовой смеси. Для всех материалов изотермы адсорбции измеряются при температурах, близких к температуре окружающей среды, вплоть до давления насыщения.

5.7 Заключение

Адсорбция бинарной смеси органических паров на активированном угле зависит от различных параметров: свойств угля (объем микропор, плотность и т.д.), потока воздуха, физических свойств паров и их относительной концентрации. В данном исследовании было установлено, что, например, большой поток воздуха уменьшает время проскока, в то время как относительная концентрация соединений значительно влияет на адсорбционную способность и, следовательно, на время проскока.

Различные серии экспериментов с различными бинарными смесями позволили лучше описать явления, происходящие при совместной адсорбции органических смесей. Собранные данные позволили предложить полуэмпирическую модель для прогнозирования времени проскока более летучего соединения в случае бинарной смеси органических паров. Она основана на простых уравнениях Уилера-Джонаса и Дубинина-Радушкевича, где необходимы только текстурные и физические свойства соответственно используемого активированного угля и паров. Модель дает приемлемую оценку времени проскока, однако для некоторых испытаний она представляет более значительные отклонения от экспериментальных результатов (около 13%). Тем не менее, эти отклонения имеют смысл безопасности (недооценки) пользователя угольного фильтра. Следовательно, предложенная модель может быть использована в качестве основы для дальнейших исследований, направленных на повышение точности.

После изучения поведения активированного угля по отношению к органическим парам будет интересно посмотреть,

как он взаимодействует с неорганическими газами. Как объяснялось во второй и третьей главах, для этого типа соединений необходима пропитка металлом. В следующей главе будет предложено несколько процедур пропитки.

Полученные результаты показали, что пористый углеродный текстиль может поглощать до 324 мг 2-хлорэтилэтилсульфид/г, а процесс адсорбции происходит почти в пять раз быстрее, чем описано в литературе для активированного угля. Это указывает на пригодность текстиля на основе углерода для эффективной защиты солдат от токсичных паров. На способность к детоксикации влияли пористость и химический состав поверхности, хотя сложность процесса не позволяет определить доминирующие характеристики. Было обнаружено, что скорость адсорбции регулируется диффузией молекул 2-хлорэтилэтилсульфида в поры. Мезопоры и большие микропоры, помимо относительно слабых адсорбционных сил, обеспечивают “диффузионные каналы” для переноса 2-хлорэтилэтилсульфида в более мелкие поры. Микропоры, с другой стороны, влияют на степень десорбции, способствуя сильной адсорбции.

В заключение были исследованы характеристики адсорбции SO_2 различными углеродными наноматериалами и проведено сравнение с активированным стандартным углеродным адсорбентом. В условиях, близких к атмосферным, активированный уголь Norit R1 Extra демонстрирует значительно более высокое поглощение SO_2 , чем все другие адсорбенты. Рассчитанная изостерическая теплота адсорбции составляет 71 кДж/моль при нагрузке 1 ммоль/г предполагает, что SO_2 адсорбируется на углероде Norit R1 по механизму хемосорбции. Сравнение характеристик адсорбции различных адсорбентов при давлении 1 бар позволяет предположить линейную зависимость поглощения SO_2 от удельной поверхности BET. Было обнаружено, что присутствие кислорода способствует адсорбции SO_2 , и было обнаружено, что это влияние более выражено при более низких относительных давлениях. Одностенные углеродные нанотрубки, многостенные углеродные нанотрубки и вертикально выровненные углеродные нанотрубки адсорбируют SO_2 с помощью процесса физической адсорбции с теплотой адсорбции от 25 до 30 кДж/моль. Несмотря на то, что площадь

поверхности BET отличается примерно на $120 \text{ м}^2/\text{г}$, вертикально выровненные углеродные нанотрубки демонстрируют поглощение SO_2 , аналогичное поглощению одностенных углеродных нанотрубок. Предполагается, что наличие множества центров адсорбции в вертикально выровненные углеродные нанотрубки ответственно за эту наблюдаемую усиленную адсорбцию.

Глава 6

ПРОПИТКА АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ И ИСПЫТАНИЯ НА ПРОСКОК

6.1 Введение

Как уже объяснялось ранее в данной работе (см. разделы 2.4.2 и 3.4), пропитка является важной модификацией активированных углей для улучшения их адсорбционных свойств по отношению к высоколетучим соединениям, таким как неорганические газы. Поэтому в данной главе рассматривается подготовка импрегнированных металлами активированных углей, предназначенных для адсорбции неорганических газов. Хотя состав металла большинства доступных (коммерческих) импрегнированных углей известен, в литературе имеется мало информации о точных условиях приготовления. Действительно, исследования, посвященные импрегнированным активированным углям, часто являются военной или коммерческой тайной.

Соответственно, для получения активированных углей, пропитанных только медью и медью и молибденом одновременно, были установлены различные условия подготовки, поскольку они являются ключевыми металлами в адсорбции неорганических газов, таких как H_2S , SO_2 или HCN (см. раздел 3.4). Для достижения этих целей использовались два различных подхода. Первый направлен на пропитку меди во время подготовки углерода; этот подход будет называться методом *in situ*, который осуществляется за один шаг. Действительно, насколько нам известно, "традиционные" методы пропитки осуществляются в два этапа, то есть сначала активированный уголь подготавливается либо путем физической, либо химической активации, а затем пропитывается. Этот метод называется постимпрегнацией. Второй подход основан на постимпрегнации меди и молибдена на образце ACZn, синтезированном как в разделе 4.2.2.

Соответственно, глава будет разделена на два основных раздела, посвященных пропитке *in situ* и после пропитки

соответственно. Подготовленные образцы в первом разделе будут охарактеризованы несколькими методами, включая измерения сорбции N_2 , CO_2 и воды, сканирующую электронную микроскопию в сочетании с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией (SEM/EDX), рентгеновскую дифракцию (XRD) и термогравиметрический анализ, а также будут протестированы на SO_2 и H_2S . Образцы, синтезированные во втором разделе, будут протестированы на HCN и H_2S с использованием европейского стандарта EN 14387:2004. Образцы, дающие наилучшие результаты после этого будут охарактеризованы с помощью измерений сорбции N_2 , CO_2 и воды, термогравиметрического анализа и с индуктивно-связанной плазмой ICP.

6.2 *In situ* пропитка меди на активированном угле

Синтезированные в данном разделе импрегнированные активированные угли предназначены для адсорбции кислых газов H_2S и SO_2 . Фактически, их улавливание может осуществляться различными материалами, в том числе и медными импрегнированными углями. Поэтому целью данной части исследования является разработка импрегнированного медью угля методом *in situ*. Для достижения этой цели были исследованы два метода с использованием $[Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O]$ или $[CuCl_2 \cdot 2H_2O]$ в качестве пропитывающих агентов.

6.2.1 *In situ* пропитка $[Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O]$

Образцы готовятся так же, как в разделе 4.2.2, однако активирующий агент $ZnCl_2$ растворяется не в чистой дистиллированной воде, а в растворах, содержащих медь. Таким образом, готовятся три раствора с различными концентрациями (по весу) меди (4%, 6% и 8%). Количество активирующего агента ($ZnCl_2$) растворяют в соответствующем объеме каждого из вышеуказанных растворов. Затем такое же количество прекурсора добавляют к предыдущим смесям, содержащим растворенные $ZnCl_2$ и соли меди. Каждую полученную смесь перемешивают в течение одного часа, а затем помещают в печь

при 85°C на 2 часа. Предварительно пропитанные образцы карбонизируют при температуре 450°C в течение 1 часа и промывают в растворе 0,4 М HCl в течение 45 минут, затем дистиллированной водой до нейтрального pH. Полученные образцы называются ACZnCu с последующим указанием количества пропитки Cu. Например, ACZnCu₄ означает образец, приготовленный пропиткой в растворе 4% меди. Образцы были охарактеризованы измерениями сорбции N₂, а количество загруженной меди было оценено с помощью ICP анализа.

6.2.1.1 Измерения адсорбции-десорбции N₂

Перед измерениями (проводившимися при – 196 °C) все образцы подвергались газовой обработке при 120°C в течение 24 часов в вакууме. Изотермы адсорбции-десорбции и текстурные свойства голого и импрегнированного углерода приведены на рисунке 6.1 и в таблице 6.1 соответственно.

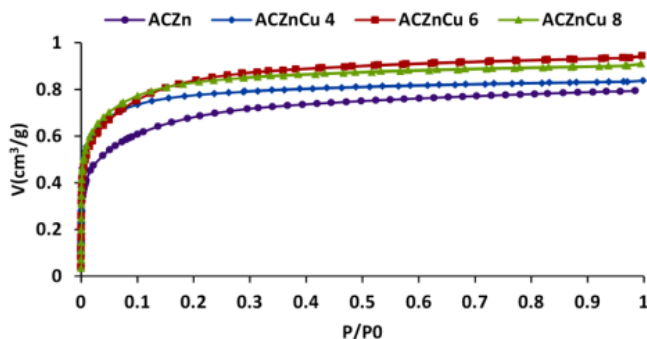


Рисунок 6.1: Изотермы адсорбции-десорбции N₂ пропитанного и не пропитанного углерода

Таблица 6.1: Текстурные свойства пропитанных и не пропитанных углеродов

Образец	S _{ВЕТ} (м ² /г)	V _t (см ³ /г)	V _μ (см ³ /г) / DR	V _{mes} (см ³ /г)
ACZn	1680	0.79	0.57	0.22
ACZnCu 4	1861	0.84	0.74	0.10
ACZnCu 6	2021	0.94	0.78	0.16
ACZnCu 8	1983	0.91	0.79	0.12

Пропитка во время активации приводит к получению активированного угля с более высокой удельной площадью поверхности и общим объемом пор, чем у непропитанного активированного угля. Фактически, эти значения увеличиваются с ростом концентрации меди в пропиточном растворе. С другой стороны, микропористый объем увеличивается за счет мезопористого объема, по сравнению с непропитанным углем. Видно, что самые высокие значения текстурных параметров получены в случае ACZnCu 6. Эти результаты позволяют предположить, что нитрат меди действует как активирующий агент, то есть имеет место своего рода двойная активация с хлоридом цинка. Сопоставимый результат наблюдался при активации хлоридом меди и хлоридом цинка [220]. Кроме того, увеличение объема микропор за счет объема мезопор может быть вызвано частичной блокировкой мезопор частицами меди.

6.2.1.2 Определение количества импрегнированной меди с помощью индуктивно-связанной плазмы (ICP)

Для определения эффективного количества меди, пропитанной на образцах ACZnCu, количественные анализы проводятся с помощью метода индуктивно-связанной плазмы (ICP). Анализы проводились на приборе IRIS Intrepid II XSP от Thermo Electron Corporation с аргоновой плазмой. Для этого 1 г каждого образца сжигали при 850°C в течение 4 часов. Зола растворяли в течение 24 часов в смеси азотной кислоты (69% по массе) и перекиси кислорода (35%). Затем растворенную золу отфильтровывают и добавляют достаточный объем дистиллированной воды для разбавления перед проведением анализа. Результаты обобщены в таблице 6.2. Можно отметить, что медь действительно была внесена в эти образцы, однако количество эффективно загруженной меди ниже целевых значений. Это связано либо с тем, что процедура пропитки не была удобной, либо часть меди была удалена при промывке. После этого, не пропитанный ACZn и образцы ACZnCu 6 и ACZnCu 8 были протестированы против SO₂ для оценки влияния пропитанной меди.

Таблица 6.2: Количество меди (%) на вес, присутствующей в пропитанных образцах, определенное методом ICP-анализа

Образец	Ожидаемая сумма (%)	Результат ICP (%)
ACZnCu 4	4	0.49
ACZnCu 6	6	1.27
ACZnCu 8	8	3.82

6.2.1.3 Испытания на проскок SO₂

Испытания на проскок SO₂ проводятся на установке, соответствующей норме ISO 10012 [221]. На рисунке 6.2 приведена принципиальная схема экспериментальной установки. Эта установка будет использоваться для всех испытаний на проскок, которые будут упомянуты в этой главе. Испытуемый газ и воздух (увлажненный или нет в зависимости от испытания, для испытаний в этой части работы использовался сухой воздух) смешиваются в выбранной пропорции, соответствующей входной концентрации загрязнителя. Загрязненный воздух поступает в испытательную камеру, где проходит через угольный фильтр. Детектор показывает концентрацию загрязняющего вещества в выходящем воздухе. Испытание прекращается, когда концентрация на выходе достигает фиксированной проскокной концентрации, и регистрируется время проскока (t_b).

Перед проведением испытания с образцом было проведено холостое испытание для оценки мертвого времени установки (t_d), которое составило 4 мин, поэтому перед введением образца в установку был запущен непрерывный загрязненный поток в течение 10 мин. Следовательно, вес 15 г каждого образца использовался для входной концентрации $C_{in}=700$ ppmv при потоке сухого воздуха 5 л/мин. После каждого испытания входная концентрация повторно измеряется методом титрования. Для этого к входу испытательной камеры подсоединяется бутылка для промывки, содержащая раствор перекиси водорода (H₂O₂). Таким образом, SO₂ будет реагировать с H₂O₂ с образованием H₂SO₄ по реакции (6.1). Образовавшийся H₂SO₄ затем титруется NaOH в соответствии с реакцией (6.2), которая дает входную концентрацию SO₂.

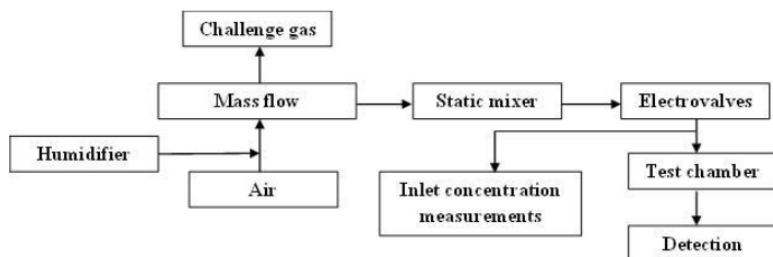
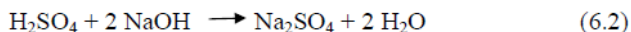
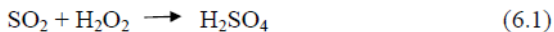


Рисунок 6.2: Принципиальная схема проскокной установки

Результаты обобщены в таблице 6.3. Время проскока обоих типов углей очень короткое; следовательно, эти образцы не эффективны против SO_2 , и это несмотря на присутствие Cu в образцах ACZnCu 6 и ACZnCu 8. Это показывает, что присутствия Cu как такового недостаточно, важна форма и однородное распределение пропитывающего агента на внутренней поверхности угля. Кроме того, необходимо избегать блокирования пористости, чтобы сохранить активные участки (пропитывающий агент) доступными для адсорбируемых молекул газа [222]. Соответственно, предыдущие результаты можно объяснить тем, что медь не будет присутствовать в форме CuO (см. раздел 3.4) или не будет доступна для молекул SO_2 . Следовательно, этот метод пропитки был отброшен для остальной части исследования.

Таблица 6.3: Результаты испытаний на проскок SO_2 непропитанных и пропитанных медью углей

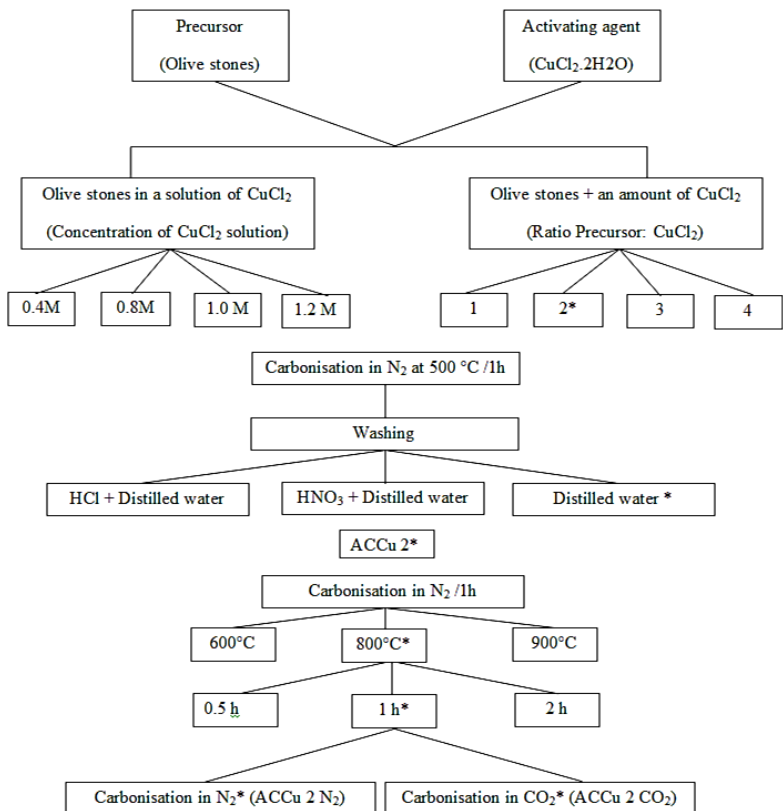
образец	Количество меди (%)	t_b при $C_{out} = 5 \text{ppm}$ (мин)
ACZn	следы	1:15
ACZnCu6	1.27	2:15
ACZnCu8	3.82	2:38

6.2.2 *In situ* пропитка [CuCl₂·2H₂O]

CuCl₂ – это соединение, похожее на обычный активирующий агент ZnCl₂, и оно было использовано для пропитки меди на активированных углях [223]. Кроме того, в работе Лью и др. [220] это химическое вещество использовалось в комбинации с ZnCl₂ для усиления активирующего эффекта последнего. Однако, насколько нам известно, CuCl₂ никогда не использовался один в качестве основного активирующего агента для приготовления активированных углей. Поэтому целью данного раздела является объединение возможных возможностей CuCl₂ в качестве активирующего агента и присутствия меди для получения активированного угля, пропитанного медью, в один прием.

Следовательно, было протестировано несколько процедур, основанных на получении активированных углей путем химической активации ZnCl₂, учитывая сходство этих двух агентов. Впоследствии были изменены различные параметры, а именно скорость пропитки, температура и время карбонизации. С другой стороны, также были опробованы синтезы с использованием растворов CuCl₂. Все условия подготовки, которые были опробованы для химической активации CuCl₂ в этом разделе, кратко представлены на рисунке 6.3.

Все подготовленные образцы были проанализированы с помощью измерений сорбции N₂ при температуре – 196°C. Примеры изотерм адсорбции-десорбции N₂ представлены на рисунке 6.4. Образцы ACCu 2 N₂ и ACCu 2 CO₂, которые были приготовлены с соотношением прекурсора: CuCl₂ равным 2 и временем активации 1 час в среде N₂ или CO₂ соответственно, показали самые высокие адсорбционные свойства и выход 22%. Следовательно, они были сохранены для дальнейшего исследования и будут называться AC1 и AC2 соответственно.



*Выбранное условие

Рисунок 6.3: Условия разработки, используемые для получения АУ путем химической активации CuCl_2

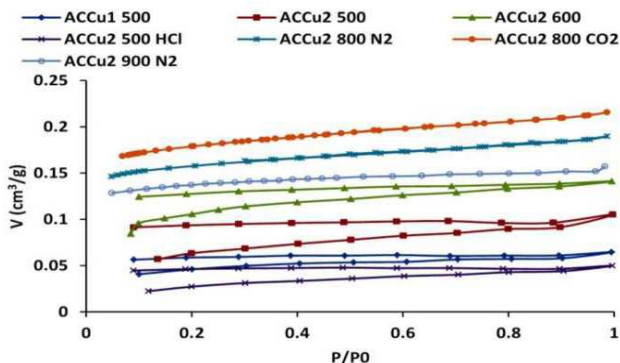


Рисунок 6.4: Изотермы адсорбции-десорбции N некоторых образцов, активированных CuCl₂

6.2.2.1 Характеристика сорбции N₂, CO₂ для АУ1 (АС1) и АУ2 (АС2)

Изотермы N₂ и CO₂ выполняются как в разделе 4.3.1.1. Изотермы 2адсорбции-десорбции N₂ и СО для образцов АС1 и АС2 представлены на рисунке 6.5. Распределение пор по размерам (PSD) получено путем применения метода нелокальной теории функционала плотности (NLDFТ) к изотермам азота с использованием геометрии щелевой поры (рис. 6.6). В таблице 6.4 приведены текстурные свойства образцов АС1 и АС2, которые сравниваются со свойствами образца АСZn (см. разделы 4.2.2 и 4.3.1.2).

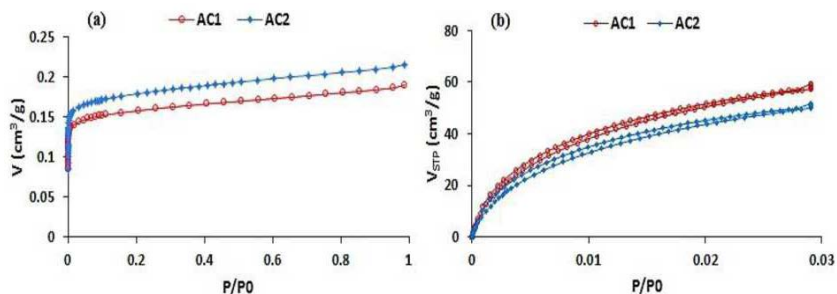


Рисунок 6.5: Изотермы адсорбции-десорбции N₂ (а) и CO₂ (b) образцов АС1 и АС2

Таблица 6.4: Текстурные свойства, полученные из изотерм N₂ и CO₂ для AC1, AC2 и ACZn

Образец	V _t (см ³ /г)	V _μ (см ³ /г) DR/N ₂	V _μ (см ³ /г) DR/CO ₂	S _{ВЕТ} (м ² /г)	V _{mes} (см ³ /г)
AC1	0.19	0.15	0.18	388	0.04
AC2	0.22	0.17	0.19	446	0.05
ACZn	0.79	0.57	0.23	1680	0.22

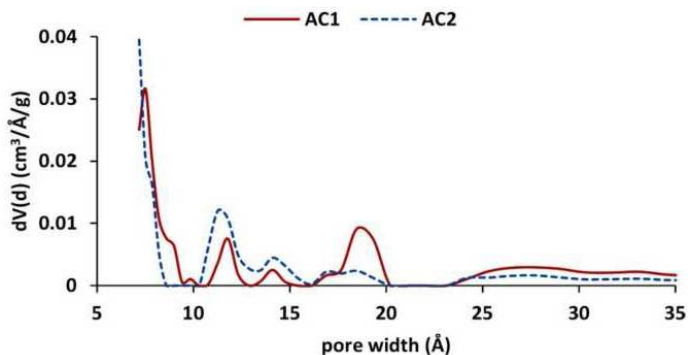


Рисунок 6.6: Распределение пор по размерам AC1 и AC2 (метод NLDFT)

Образцы AC1 и AC2 имеют удельную площадь поверхности более 350 м²/г. Это делает CuCl₂ хорошим кандидатом на активирующий агент по сравнению с некоторыми результатами, полученными с использованием обычных химических веществ, таких как ZnCl₂, KOH или NaOH [35; 62; 224; 225].

Кроме того, активация в атмосфере CO₂ приводит к образцам с более высоким объемом микропор и S_{ВЕТ} по сравнению с образцами, приготовленными в атмосфере N₂. Это наблюдение позволяет предположить, что в случае карбонизации в атмосфере CO₂ химическая активация стимулируется физической активацией, проводимой CO₂. Этот результат аналогичен результатам, полученным Ву и др. [226; 227], где они зафиксировали увеличение площади поверхности после обработки KOH и ZnCl₂ соответственно с последующей газификацией CO₂.

6.2.2.2 Изотермы адсорбции-десорбции воды

Чтобы дополнить информацию, полученную с помощью изотерм N_2 и CO_2 , и оценить химию поверхности образцов AC1 и AC2, они были подвергнуты анализу изотерм воды при 20 °С. Действительно, как было описано ранее (см. раздел 4.3.1.2.3), форма изотермы адсорбции воды зависит от специфических взаимодействий (водородных связей) между молекулами воды и активными участками на поверхности углерода при низкой относительной влажности (<40%) и пористостью материалов при более высокой относительной влажности.

Форма изотерм (рисунок 6.7) двух образцов схожа, однако максимальное поглощение AC2 выше, чем у AC1. Это может быть связано с разницей в объеме пор, действительно, AC2 имеет больший объем микропор и общий объем пор, чем AC1. Кроме того, сравнение наклонов адсорбционных ветвей при низкой относительной влажности ($RH < 40\%$) (200) показывает, что AC1 содержит немного больше поверхностных групп, чем AC2. Эти группы в основном представляют собой окисгенированные функции с кислотным характером (см. раздел 2.2.2.3).

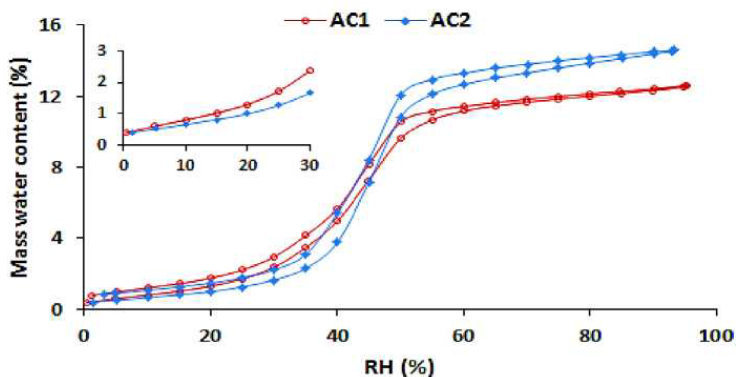


Рисунок 6.7: Изотермы воды для AC1 и AC2.

Вставка адсорбционная ветвь при низкой относительной влажности

6.2.2.3 Характеристика химии поверхности АУ1 (АС1) и АУ1 (АС2) с помощью титрования по Бозму

Тип и количество функциональных групп углеродной поверхности АС1 и АС2 оцениваются с помощью титрования Бозма. Этот метод основан на селективной нейтрализации поверхностных видов в зависимости от их значений рКа. Количество кислотных участков различных типов рассчитывается исходя из того, что NaOH нейтрализует карбоксильные, фенольные и лактонные группы, Na₂CO₃ нейтрализует карбоксильные и лактонные группы, а NaHCO₃ реагирует только с карбоксильными группами. Количество основных участков рассчитывается по количеству HCl, вступившей в реакцию с углеродом. Для этого 0,5 г каждого образца углерода помещают в 25 мл следующих 0,1 N растворов: NaOH, NaHCO₃, Na₂CO₃, и HCl. Пробирки герметично закрывали, перемешивали в течение 48 ч и фильтровали. Затем 10 мл каждого фильтрата титровали либо HCl, либо NaOH в зависимости от исходного титранта [228].

Результаты (таблица 6.5) соответствуют той же тенденции, что и информация, полученная с помощью изотерм воды. То есть образец АС1 показывает большее количество функциональных групп с кислотным характером, что выражается более крутым наклоном изотермы воды при низкой относительной влажности. Более того, оба образца не содержат (или содержат очень малое количество, не поддающееся измерению данным методом) карбоксильных групп. Это может быть связано с высокой температурой карбонизации (800°C) при изготовлении этих материалов. Действительно, высокие температуры приводят к разложению карбоксильных групп и образованию более основных групп. С другой стороны, АС2 содержит несколько большее количество основных групп, что, вероятно, связано с карбонизацией под воздействием CO₂, приводящей к образованию функциональных групп с основным характером.

Таблица 6.5: Количество различных функциональных групп, присутствующих на АС1 и АС2, оцененное титрованием по методу Боэма (ммоль/г)

Образец	карбоксил кислоты	лактоны	фенолы	суммарные кислоты	базы
АС1	0	0.30	0.26	0.56	0.74
АС2	0	0.06	0.34	0.4	0.79

6.2.2.4 SEM/EDX и XRD рентгеновская характеристика

Количество различных элементов, присутствующих на АС1 и АС2, определяется с помощью сканирующей электронной микроскопии (SEM) в сочетании с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией (EDX), которые проводятся с использованием FEI Quanta 400 для SEM и XL 30 для EDX (EDAX). Кроме того, для определения формы меди, присутствующей на образцах, проводится рентгеновская дифракция (XRD) на рентгеновском дифрактометре SIEMENS/BRUKER D5000 theta/theta, оснащенный Cu антикатодом. Образцы сканировались в диапазоне 2 тета 15° - 75° с шагом $0,02^{\circ}$.

Количество элементов (по весу) приведено в таблице 6.6. Поскольку материалы представляют собой активированный уголь, преобладающим элементом является углерод с более чем 60 %. С другой стороны, можно заметить присутствие меди в обоих образцах в количестве, превышающем 20%. Это доказывает, что пропитка меди данным методом возможна. Кроме того, рентгенограммы (рисунок 6.8) подтверждают присутствие меди в обоих образцах. Этот металл присутствует на обоих углях в основном в виде элементарной меди (Cu), оксида меди (I) (Cu_2O) и оксида меди (II) (CuO).

Сравнение двух образцов показывает, что АС1 содержит большее количество металла и меньшее количество углерода, что может объяснить разницу в пористости этих двух образцов. Действительно, АС1 представляет собой немного менее аморфную часть, чем АС2. Более того, количество кислорода также немного выше для АС1, который присутствует в виде поверхностных групп, что согласуется с замечаниями, наблюдаемыми на первой части адсорбционные ветви изотерм воды и титрование по Боэму. Наконец, следы хлора обусловлены

использованием CuCl_2 для разработки материалов и не могли быть полностью удалены промывкой.

Таблица 6.6: Количество элементов, присутствующих в образцах AC1 и AC2, оцененное EDX

Образец	C (%)	O (%)	Cu (%)	Cl (%)
AC1	62.85	11.48	25.43	0.24
AC2	68.28	10.69	20.87	0.16

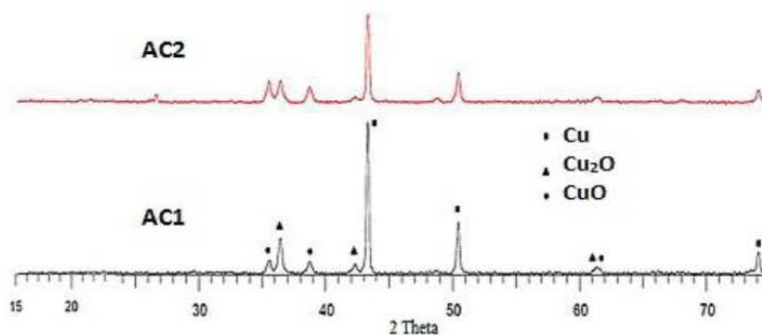
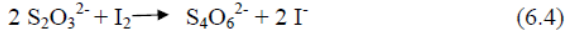
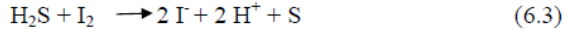


Рисунок 6.8: XRD картины AC1 и AC2

6.2.2.5 Испытания на просок SO_2 или H_2S

Испытания на просок проводятся, как описано в разделе 6.2.1.3, на установке, показанной на рисунке 6.2, с использованием условий, указанных в таблице 6.7. Испытание останавливается, когда концентрация на выходе достигает 5 ppm или 10 ppm для SO_2 или H_2S соответственно, согласно европейской норме [229], поэтому регистрируется время проскака (t_b).

В случае H_2S концентрация на входе измеряется повторно по тому же принципу, который описан в разделе 6.2.1.3. В этом случае в промывочной бутылке находится раствор йода (I_2), который используется для уменьшения содержания серы во входящем газе в соответствии с реакцией (6.3). Остаток I_2 , не вступивший в реакцию с H_2S , титруется раствором сульфита натрия (Na_2SO_3) по реакции (6.4). Тогда концентрация H_2S на входе составляет.



Образцы сравнивались с ранее подготовленным образцом ACZn. Кривые проскока, время проскока и адсорбционная способность приведены на рисунке 6.9 и в таблице 6.8 соответственно. Количество адсорбции (W) – это количество адсорбированного в момент проскока каждого образца в мг SO₂ или H₂S на грамм образца. Оно рассчитывается путем интегрирования площади над кривыми проскока и исходя из концентрации во входящем газе, скорости потока, времени проскока и массы образца.

Таблица 6.7: Экспериментальные условия испытаний на проскок

Температура (С°)	Относительная влажность (%)	Расход воздуха (л/мин)	Концентрация вызова (ppmv)	Диаметр фильтра (мм)	Высота углерода	Масса углерода (г)
18 ± 2	4 ± 1	5	1500	43	35	35

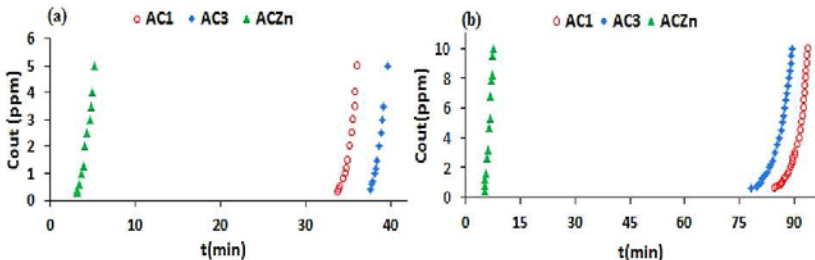


Рисунок 6.9: Кривые проскока SO₂ (а) и H₂S (б) для AC1, AC2 и ACZn

Таблица 6.8: Время проскока SO₂ и H₂S и адсорбционная емкость для AC1, AC2 и ACZn

		Образец		
		AC1	AC2	ACZn
t _b (мин)	SO ₂	36	39	5.2
	H ₂ S	94	89	7.5
W (мг/г)	SO ₂	20.52	22.23	2.96
	H ₂ S	28.60	27.08	2.28

Оба образца, приготовленные из CuCl_2 (AC1 и AC2), эффективны в отношении SO_2 и H_2S , тогда как образец, полученный путем химической активации ZnCl_2 , показывает очень низкую эффективность, несмотря на высокую пористость. Следовательно, оказывается, что способность удерживать эти два газа не пропорциональна текстурным свойствам, особенно объему микропор. Таким образом, преобладающим механизмом адсорбции может быть химическая адсорбция, а не физическая адсорбция из-за присутствия меди и других поверхностных групп.

Кроме того, можно заметить разницу во времени проскока для одного и того же образца при воздействии SO_2 или H_2S . Действительно, время проскока H_2S намного выше, чем для SO_2 . Это говорит о том, что удерживание этих двух газов может происходить по разным механизмам и/или на разных участках. Термогравиметрический анализ до и после испытаний на проскок дал бы лучшее представление об этих различиях.

Более того, зарегистрированные различия в пористой и поверхностной химии между AC1 и AC2, похоже, оказывают лишь незначительное влияние на показатели проскока. На самом деле разница в данных по проскоку при воздействии SO_2 и H_2S всегда меньше $\pm 10\%$ между двумя образцами.

Кроме того, отработанный образец AC1 после испытаний на проскок SO_2 (E SO_2) и H_2S (E H_2S) был проанализирован с помощью SEM/EDX для оценки наличия серы. Результаты обобщены в таблице 6.9. Сера присутствует в образце после испытаний на проскок SO_2 и H_2S в разных пропорциях. Действительно, после испытания H_2S количество серы выше, чем после испытания SO_2 , что соответствует той же тенденции, что и значения времени проскока и адсорбционной способности этих двух газов. Также можно отметить незначительное снижение количества кислорода. Это может свидетельствовать о том, что он участвовал в удержании газов SO_2 и H_2S . Этот вопрос будет рассмотрен в следующем разделе.

Таблица 6.9: Количество элементов, присутствующих на отработанном образце AC1 после SO₂ и H₂S, оцененное с помощью EDX

Образец	C (%)	O (%)	Cu (%)	Cl (%)	S (%)
AC1 (E SO ₂)	64.89	9.97	23.83	0.29	1.02
AC1 (E H ₂ S)	66.04	9.42	21.94	0.23	2.37

6.2.2.6 Термогравиметрический анализ

На рисунке 6.10 приведены производные термогравиметрических (DTG) кривых образцов AC1 и AC2. Можно отметить сходство этих двух профилей. Пик с максимумом около 215°C может быть отнесен к разложению карбоксильных групп, тогда как большой пик между 600 и 800 °C может быть результатом разложения различных групп, таких как пероксиды, фенолы, гидрохиноны, карбонилы, лактоны и хиноны [206]. Более того, поскольку присутствие CuO было подтверждено методом рентгенографии, пик между 180 и 300°C также может быть результатом восстановления CuO до Cu₂O, а восстановление Cu₂O до элементарной меди может быть источником пика между 420 и 560°C [195; 196]. Разница в выделении после 600 °C может быть связана с присутствием различных групп, в основном с более высоким основным характером. Это может быть обусловлено для приготовления AC2 в атмосфере CO₂, действительно, было зафиксировано [37], что образцы, подвергнутые активации в атмосфере CO₂, развили больше основных групп, чем кислотных. Небольшие различия, зарегистрированные на профилях DTG, могут соответствовать различиям, наблюдаемым на первой части изотерм воды, которые в основном связаны с химией поверхности углеродов.

Профили DTG свежих и истощенных образцов после испытаний на просок SO₂ (E SO₂) и H₂S (E H₂S) представлены на рисунке 6.10. Для обоих образцов профили истощенных образцов после испытаний на просок SO₂ и H₂S отличаются, что подтверждает гипотезу об адсорбции по разным механизмам и/или на разных участках. Развитие при разных температурах может указывать на образование различных соединений во время адсорбции этих двух газов. Пик между 250 и 450°C для образцов

(E SO₂) может быть обусловлен выделением SO₂ [162; 230]. Башкова и др. [163; 231] связывают пик между 350 и 550°C с дегидроксилированием поверхностных гидроксильных групп и/или разложением солей, в нашем случае это может быть CuSO₄ [232; 233].

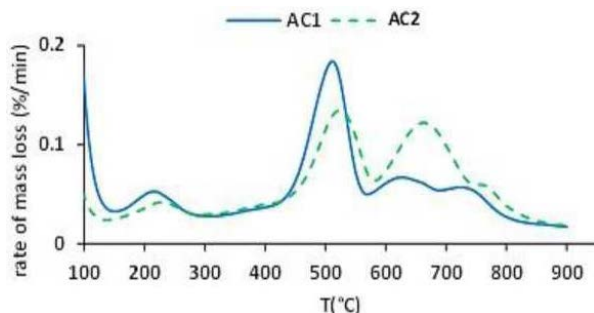


Рисунок 6.10: DTG профили AC1 и AC2

Что касается образцов (E H₂S), пик между 180-280°C с максимумом около 230°C связан с SO₂ [159; 160; 234], в то время как пик между 300-400°C может быть результатом различных видов, фактически он может быть связан с присутствием SO₂ или элементарной серы в форме либо радикалов, либо полимеров серы или, наконец, в форме COS или CS₂ [160; 235]. С другой стороны, было сообщено, что поверхностные группы, такие как фенольные и лактонные группы, могут играть важную роль в адсорбции SO₂ [163]. Предполагая, что оксиды меди взаимодействуют с токсичными газами SO₂ и H₂S, и собрав предыдущие данные, мы предлагаем следующие механизмы:

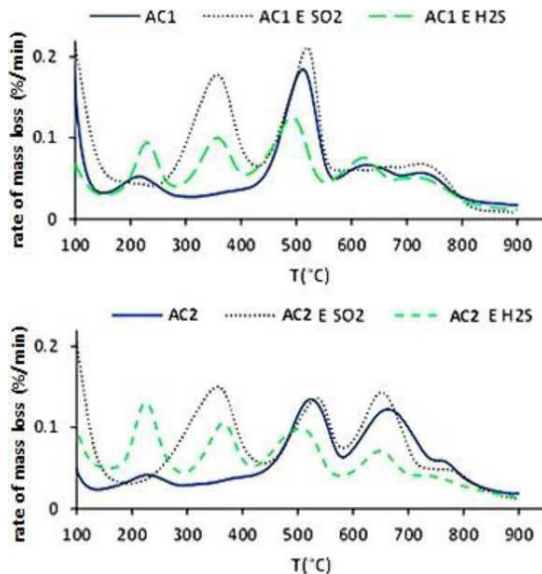
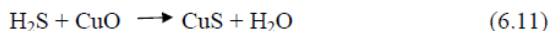
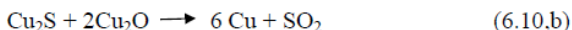
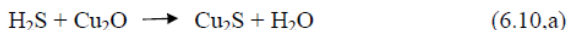
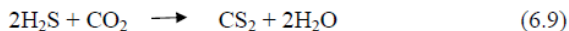
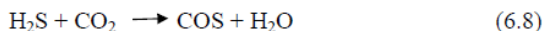
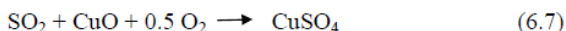
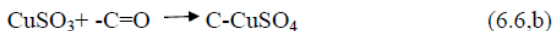
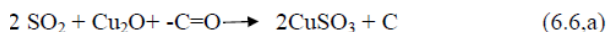
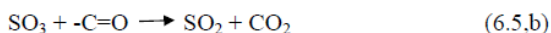


Рисунок 6.11: Профили DTG свежих и истощенных образцов (E)



Собирая все результаты, представленные выше, было доказано, что приготовление пропитанного медью угля методом *in situ* (за один шаг) возможно при использовании $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в

качестве активирующего/пропитывающего агента. Более того, подготовленные образцы эффективны для адсорбции газов H_2S и SO_2 . Эта новая техника требует меньше времени и реагентов, чем обычные процедуры, что приводит к меньшему потреблению энергии, а значит, и к меньшей стоимости.

6.3 После пропитки медью и молибденом

В разделе 3.4 было описано, что пропитка медью и молибденом (но также и цинком) активированных углей показала интересные результаты для адсорбции нескольких высоколетучих соединений, таких как HCN (см. таблицу 2.2). Поэтому далее мы исследуем возможность включения этих двух металлов на самодельном угле ACZn, используя несколько условий приготовления и применяя метод зарождающегося смачивания. Этот метод основан на добавлении к активированному углю объема пропитывающего раствора, равного объему пор адсорбента [146; 236]. Следовательно, тип солей металлов, время контакта с пропитывающим раствором, температура и время сушки после пропитки, а также количество циклов пропитки варьировались для получения оптимальных условий пропитки, приводящих к более высокому времени проскока против преимущественно HCN и H_2S .

6.3.1 Процесс пропитки и время проскока

Как уже отмечалось ранее, процесс пропитки остается сложным, а точные условия пропитки сильно зависят от углерода и металла, который необходимо пропитать. Следовательно, для того чтобы выбрать наиболее подходящие условия в процессе пропитки, необходимо провести несколько предварительных подготовок. Поэтому, поскольку оптимизация этого процесса требует много времени и углерода, а также учитывая доступность и сходство (микропористость) между коммерческим активированным углем BPL и самодельным углем ACZn, сначала был использован BPL для исследования эффективности различных условий. Когда оказалось, что условия пропитки дают

интересные результаты в тестах на проскок H_2S и HCN , они были впоследствии применены к нашему ограниченному запасу ACZn.

Критерии выбора или отбраковки условий пропитки основаны на результатах испытаний на проскок либо с HCN , либо с H_2S (в зависимости от доступности соединения на момент проведения эксперимента). Поэтому подготовленный образец считается эффективным против этих газов, если он соответствует условиям, установленным европейским стандартом EN 14387:2004 [219]. Последний требует показателей, приведенных в таблице 6.10, которые обычно получают со стандартным фильтром диаметром 105 см и содержащим угольный слой высотой 3,3 см при потоке воздуха 30 л/мин с относительной влажностью 70% при температуре 20°C. Обратите внимание, что для каждого класса фильтров адсорбент испытывается на соответствие задаче соединения в единичной форме, т.е. для фильтра класса В проводят три испытания с хлором, сероводородом и цианистым водородом в единичной форме.

Таблица 6.10: Различные типы и классы защиты респираторов, требуемые европейским стандартом EN 14387:2004

Тип и класс	Пробный газ	Минимальное время проскока при условиях испытания (мин)	Концентрация испытуемого газа в воздухе (ppmv)	Пробивная концентрация (ppmv)
A1	Циклогексан (C_6H_{12})	70	1000	10
B1	Хлор (Cl_2)	20	1000	0.5
	Сульфид водорода (H_2S)	40	1000	10
	Цианистый водород (HCN)	25	1000	10*
E1	Диоксид серы (SO_2)	20	1000	5
K1	Аммиак (NH_3)	50	1000	25
A2	Циклогексан (C_6H_{12})	35	5000	10
B2	Хлор (Cl_2)	20	5000	0.5
	Сульфид водорода (H_2S)	40	5000	10
	Цианистый водород (HCN)	25	5000	10*
E2	Диоксид серы (SO_2)	20	5000	5
K2	Аммиак (NH_3)	40	5000	25

Тип и класс	Пробный газ	Минимальное время проскока при условиях испытания (мин)	Концентрация испытуемого газа в воздухе (ppmv)	Пробивная концентрация (ppmv)
A3	Циклогексан (C ₆ H ₁₂)	65	10000	10
B3	Хлор (Cl ₂)	30	10000	0.5
	Сульфид водорода (H ₂ S)	60	10000	10
	Цианистый водород (HCN)	35	10000	10*
E3	Диоксид серы (SO ₂)	30	10000	5
K3	Аммиак (NH ₃)	60	10000	25

*C₂N₂ может иногда присутствовать в воздухе стоков. Общая концентрация (C₂N₂ + HCN) не должна превышать 10 ppm при проскоке.

A: для органических паров/газов с температурой кипения выше 65°C;

B: для неорганических паров/газов;

E: для диоксида серы и других кислых газов/паров;

K: для аммиака и других аминоорганических производных.

Учитывая имеющееся количество образцов, испытания на проскок проводились с использованием фильтра диаметром 4,3 см (малый фильтр). Поэтому условия проскока при проведении испытаний в данной работе были скорректированы таким образом, чтобы они по-прежнему соответствовали упомянутому стандарту. То есть, испытания, проведенные с малым фильтром, должны проводиться при такой же линейной скорости (см. уравнение (5.3)) и плотности упакованного слоя, как и в стандартном фильтре [227]. Следовательно, концентрация на входе 5000 ppmv при потоке воздуха 5 л/мин и высоте угольного слоя 3,5 см и 4 см были нанесены с пропитанными BPL и ACZn соответственно. Отметим, что проверка валидации этих параметров была проведена путем измерения времени проскока BPL со стандартным и малым фильтром с предыдущими условиями. Результаты тестов были аналогичными, но время проскока было на 2 мин больше в случае стандартного фильтра, что соответствует требованиям безопасности при работе с малым фильтром. Результаты совпали с наблюдениями Жанвье и др. [227].

Соответственно, пропитка осуществляется следующим образом. Вес 40 г активированного угля (BPL или ACZn)

добавляют к соответствующему объему пропитывающего раствора, исходя из ранее упомянутого метода зарождающегося смачивания. Уголь и раствор перемешивают с помощью механической мешалки в течение времени t_c (время контакта между раствором и активированным углем) и при фиксированной температуре T_c . Когда t_c достигнуто, смесь сушат в печи при температуре сушки T_d для течение времени сушки t_d . После пропитки уголь промывают дистиллированной водой, сушат при комнатной температуре, а затем в печи при температуре 105°C в течение ночи. Помимо ранее упомянутых параметров (t_c , T_c , T_d и t_d), варьировались и другие параметры, например, раствор для пропитки. Таким образом, используемые растворы и различные рабочие условия, исследованные для оптимизации процесса пропитки в данной работе, с результатами, соответствующими каждому подготовленному образцу, описаны в таблице 6.11 и таблице 6.12 соответственно. Количество металлов и составы основаны на результатах, представленных в [228; 229], с некоторыми изменениями в зависимости от результатов, полученных в настоящей работе.

Таблица 6.11: Состав используемых пропитывающих растворов

Раствор	Количество загружаемых металлов	Состав раствора
1	Cu : 8%, Mo : 3,9%	CuO (NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ·4H ₂ O Na ₂ CO ₃ NH ₄ OH
2	Cu : 4 %, Mo : 2 %	тот же состав, что и 1
3	Cu : 8%, Mo : 3,9%	CuO (NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ·4H ₂ O Na ₂ CO ₃ NH ₄ OH мочевина (CH ₄ N ₂ O)
4	Cu : 10%, Mo : 3,9%	тот же состав, что и 1
5	Cu : 11%, Mo : 3,9%	CuCO ₃ Cu(OH) ₂ (NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ·4H ₂ O (NH ₄) ₂ CO ₃ ·H ₂ O NH ₄ OH (NH ₄) ₂ SO ₄
6	Cu : 10%, Mo : 3,9%, Zn : 3%	CuCO ₃ Cu(OH) ₂ (NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ·4H ₂ O

Раствор	Количество загружаемых металлов	Состав раствора
		(NH ₄) ₂ CO ₃ ·H ₂ O NH ₄ OH ZnO
7	Cu : 8%, Mo : 3,9%	CuCO ₃ ·Cu(OH) ₂ (NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ·4H ₂ O (NH ₄) ₂ CO ₃ ·H ₂ O NH ₄ OH винная кислота C ₄ H ₆ O ₆

Обратите внимание, что концентрация HCN на входе измеряется так же, как для H₂S и SO₂. В случае с HCN в промывную бутылку помещается раствор NaOH, который реагирует с HCN с образованием CN⁻ в соответствии с реакцией (6.12). Затем анионы CN⁻ титруются раствором AgNO₃ в соответствии с реакцией (6.13).

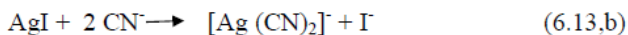
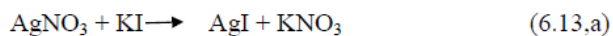
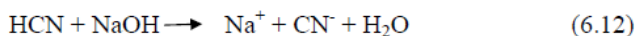


Таблица 6.12: Условия пропитки и соответствующее время проскока для C_{in} = 5000 ppm, T=20°C ± 2°C, RH =70% ± 1%

Образец	t _c (h)	T _c (°C)	T _d (°C)	t _d (h)	Пропитывающий раствор	t _b при [CN ⁻]=1 ppm (мин)	t _b H ₂ S при C _{out} =10 ppm (мин)
BPL 1	24	40	135	6	1	14.3	/
BPL 2	48	40	135	6	1	16.4	/
BPL 3	24	80	135	6	1	13.9	/
BPL 4 ¹	24	40	135	6	2	21.2	/
BPL 5	24	40	200	6	1	31.4	/
BPL 6	24	40	135	24	1	24.8	/
BPL 7	24	40	200	24	1	19.3	/
BPL 8	24	40	135 310-400	6 1	1	15.1	/
BPL 9 [230]	16	80	135	6	3	12.1	/
BPL 10	24	40	135 135-310	6 2°C мин	1	20.5	
BPL 11	24	40	200	6	4	20.2	/
BPL 12 ¹	24	40	200	6	4	16.8	/

Образец	t _c (h)	T _c (°C)	T _d (°C)	t _d (h)	Пропитыва ющий раствор	t _b при [CN ⁻]=1 ppm (мин)	t _b H ₂ S при C _{out} =10 ppm (мин)
BPL 13 ²	24	40	наращи- вание	наращи- вание	5	/	51.5
BPL 14	24	40	200	6	5	/	40.2
BPL 15	24	40	200	6	6	/	39.0
BPL 16 ³	24	40	200	6	6	30.0	63.1
BPL 17	24	40	200	6	7	28.1	67.7
ACZn 1.5	24	40	200	6	1	13.7	/
ACZn 2.17 ³	24	40	200	6	7	/	26.6
ACZn 3.16 ³	24	40	200	6	6	/	19.1
ACZn 4.13	24	40	наращи- вание	наращи- вание	5	32	64.4
ACZn 5.17 ⁴	24	40	200	6	7	34	39.8
ACZn 6.16 ⁴	24	40	200	6	6	/	25.6
ACZn 7.17 ¹	24	40	200	6	7	/	17.3

¹Образец пропитывался в тех же условиях два раза.

²Образец пропитывается 2 раза с сушкой после каждой пропитки следующим образом; Первая пропитка: а) 100°C в течение 30 мин и б) 130°C в течение 0 мин. Вторая пропитка: а) 100°C в течение 30 мин; б) 130°C в течение 30 мин; с) 160°C в течение 45 мин и д) 180°C в течение 45 мин [237].

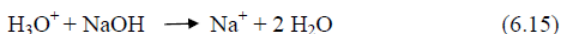
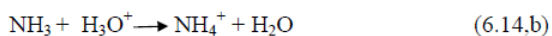
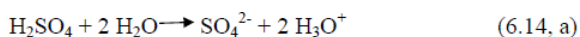
³Перед пропиткой эти образцы были подвергнуты окислению с помощью HNO₃.

⁴Образцы были пропитаны как для BPL 16 и BPL 17 без предварительной обработки окислением.

Анализируя результаты таблицы 6.12, можно отметить, что несколько параметров оказывают значительное влияние на получаемый пропитанный углерод. Действительно, этап сушки после пропитки и состав пропиточного раствора оказывают наибольшее влияние на результаты пропитки. Более того, повторение пропитки, по-видимому, имеет положительный эффект, когда количество металлов в пропиточном растворе составляет половину от целевого количества загрузки (см. BPL 1 и 4 против ACZn 5.17 и ACZn 7.17). Кроме того, тип исходного активированного угля также является важным фактором; действительно, в случае процедуры 13 применение ее на BPL и ACZn приводит к разнице более чем на 20% во времени проскока H₂S (см. BPL 13 и ACZn 4.13). Более того, можно заметить, что обработка BPL окислением улучшает характеристики

пропитанного BPL (см. BPL 15 и BPL 16), тогда как в случае ACZn мы получаем лучшие результаты без предварительного окисления (см. ACZn 3.16 и ACZn 6.16).

Кроме того, поскольку ACZn 4.13 показал наилучшие результаты для H₂S и HCN, он был протестирован против SO₂ и NH₃ при тех же условиях, что и для других газов. Обратите внимание, что входная концентрация NH₃ также была повторно измерена с использованием раствора H₂SO₄ в промывочной бутылке и NaOH для титрования в соответствии со следующими реакциями.



Время проскока ACZn 4.13 для SO₂ и NH₃ при 5000 ppmv составило 16,7 мин и 16,4 мин соответственно. Учитывая, что европейский стандарт требует минимального tb 20 мин для SO₂ и 40 мин для NH₃, этот образец не соответствует условиям для фильтров типа E2 и K2. Однако эти результаты показывают, что ACZn 4.13 способен адсорбировать SO₂ и может быть более эффективным при более низких концентрациях вызова или при дальнейшей оптимизации процедуры пропитки. Кроме того, результаты с NH₃ были предсказуемы, поскольку лучшие результаты по удержанию этого газа были получены не при использовании комбинации (Cu, Mo), а при других модификациях, таких как окислительная обработка или пропитка Mo при нагрузке (по весу) более 10% [93;146; 236].

На основании всех предыдущих результатов были активированных угля для дальнейшего определения их различными методами. Это пропитанные угли на основе отобраны три характеристик на ACZn, которые показали высокое время проскока для H₂S и HCN. Это образцы ACZn 4.13, ACZn 5.17 и ACZn 6.16.

6.3.2 Характеристика пропитанных образцов

6.3.2.1 Изотермы сорбции N₂ и CO₂

Как и для всех предыдущих образцов, охарактеризованных этим методом, образцы перед анализом подвергались газовой выделению при 120°C в течение 24 часа в вакууме. Изотермы N₂ и CO₂ трех образцов и исходного ACZn, полученные при -196°C и 0°C соответственно, приведены на рисунке 6.12, а их текстурные свойства представлены в таблице 6.13.

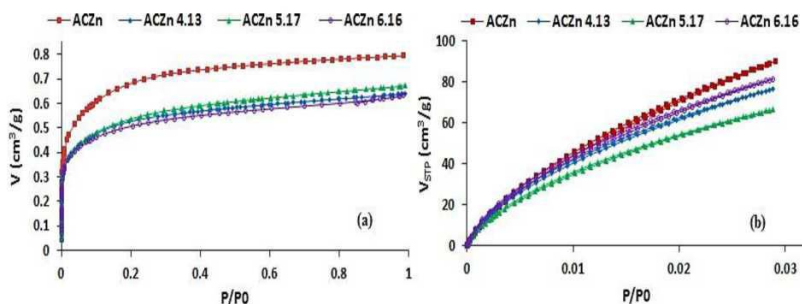


Рисунок 6.12: N₂ (a) и CO₂ (b) изотермы адсорбции-десорбции исходного и пропитанного образцов

Таблица 6.13: Текстурные свойства исходных и пропитанных образцов

Образец	S _{ВЕТ} (м ² /г)	V _t (см ³ /г)	V _μ (см ³ /г) DR N ₂	V _μ (см ³ /г) DR CO ₂	V _{mes} (см ³ /г)
ACZn	1680	0.79	0.57	0.23	0.22
ACZn 4.13	1207	0.64	0.41	0.18	0.23
ACZn 5.17	1212	0.67	0.43	0.14	0.24
ACZn 6.16	1173	0.63	0.41	0.21	0.22

Пропитанные активированные угли имеют меньшую пористость, чем чистый углерод ACZn, что указывает на то, что пропитанные металлы занимают часть объема пор. Это выражается в уменьшении объема микропор, которое также можно наблюдать в распределении пор по размерам (PSD), полученном путем применения метода нелокальной теории функционала плотности

(NLDFT) к изотермам азота с использованием целевой геометрии пор (см. рис. 6.13). Уменьшение объема пор, наблюдаемое на PSD, указывает на то, что пропитанные металлы могут находиться в макропорах и мезопорах, а также, возможно, в больших микропорах. Образец ACZn 6.16 показывает наименьшую площадь поверхности и объем микропор, рассчитанные по изотермам N_2 . Этот образец также был наименее эффективен против H_2S . С другой стороны, ACZn 5.17, который имеет самую высокую пористость и площадь поверхности, был не самым эффективным против H_2S (по сравнению с ACZn 4.13). Эти наблюдения показывают, что не только пористость влияет на адсорбцию неорганических газов, таких как H_2S . Действительно, как упоминалось ранее, хемосорбция в присутствии металлов является преобладающим механизмом удержания этого типа газов. Следовательно, необходима дополнительная характеристика для определения количества металлов, загруженных в эти образцы, и его влияния на их поведение по отношению к неорганическим газам, таким как H_2S и HCN . Следовательно, для этой цели был использован ICP.

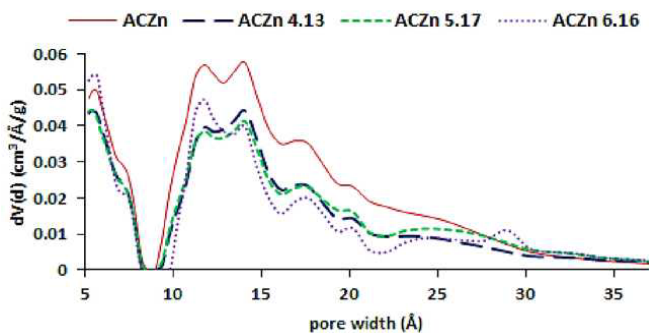


Рисунок 6.13: Распределение пор по размерам исходного и пропитанного углерода (метод NLDFT)

6.3.2.2 Изотермы адсорбции-десорбции воды

Для того чтобы оценить количество функциональных групп, присутствующих на поверхности пропитанных образцов, и их влияние на взаимодействие с влагой, были проведены изотермы

воды, как в разделе 4.3.1.1, и результаты представлены на рисунке 6.14, где изотермы этих образцов сравниваются с изотермой исходного ACZn. В таблице 6.14 приведено количество функциональных групп с использованием уравнения (4.1).

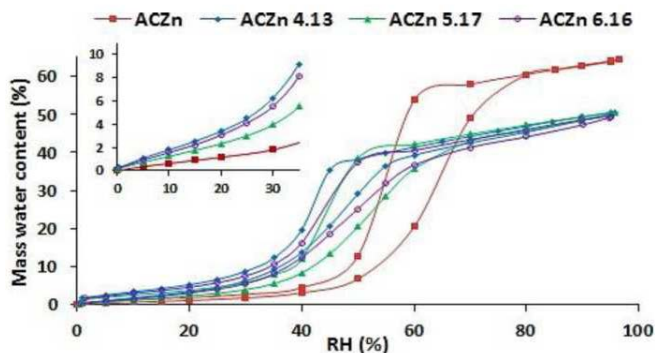


Рисунок 6.14: Изотермы воды исходного и пропитанного образцов

Таблица 6.14: Количество функциональных [O+N] групп, присутствующих на исходном и пропитанном углеродах

Образец	ACZn	ACZn 4.13	ACZn 5.17	ACZn 6.16
[O+N] (%)	11	19.1	15.7	18.1

Можно отметить, что максимальное поглощение ACZn выше, чем у пропитанных углеродов, что соответствует тенденции изменения объема их микропор. Кроме того, наклон изотермы при низкой относительной влажности (<40 %) у пропитанных углей круче, чем у исходного углерода ACZn. Это связано с присоединением групп во время пропитки в результате использования соединений в различных пропиточных растворах, содержащих в основном кислород и азот. Расчет количества функций, присутствующих на образцах (см. таблицу 6.14), подтверждает это наблюдение. Более того, взаимодействие между молекулами воды и образцами может также происходить с оксидами металлов, образовавшимися в результате пропитки, что приводит к более крутым склонам при низкой относительной влажности по сравнению с непропитанным углеродом. Аналогичное наблюдение было зафиксировано Фриманом и

Рейкрофтом [240] при измерении изотерм воды на BPL (углерод без пропитки) и ASC whetlerite (углерод с металлической пропиткой), они зарегистрировали более высокие поглощения при низкой относительной влажности с ASC whetlerite. Однако количественная оценка влияния пропитки на взаимодействие с молекулами воды все еще затруднена; следовательно, значения, представленные в таблице 6.14, следует воспринимать как индикацию, а не как точные значения.

Кроме того, петля гистерезиса импрегнированных образцов более узкая, чем у ACZn, что делает их более гидрофильными. Сравнивая пропитанные углероды, можно отметить, что ACZn 4.13 имеет наибольшее количество функциональных групп и немного более узкую петлю гистерезиса, что делает этот образец наиболее гидрофильным, в то время как ACZn 5.17 менее гидрофилен. Это указывает на то, что ACZn 5.17 имеет меньшее взаимодействие с молекулами воды, чем ACZn 4.13 и ACZn 6.16, что было бы более выгодно при адсорбции органических паров в реальных условиях, т.е. в присутствии влажности окружающей среды.

6.3.2.3 Определение количества загруженных металлов (Cu, Mo и Zn) методом ICP

Перед анализом исходных и пропитанных проб их подготавливают, как указано в разделе 6.2.1.2. Результаты ICP-анализов и объемы микропор сравниваются со временем проскока H_2S и HCN этих проб в таблице 6.15. Можно отметить, что намеченные количества металлов не полностью достигнуты для трех пропитанных образцов, особенно в случае ACZn 6.16, где желаемые количества были Cu: 10 %, Mo: 3,9 % и Zn: 3%. Это означает, что процедура пропитки должна быть улучшена. Однако, в случае ACZn 4.13 и ACZn 5.17, количество эффективно загруженного материала близко к желаемому, особенно в случае Cu. Можно отметить, что разница выше для Mo. Это может быть связано с температурами, используемыми во время сушки после пропитки. Действительно, сообщалось, что пропитка оксидов молибдена должна проводиться при температуре выше 200°C

[208], однако сушка при таких температурах может привести к разложению уже образовавшихся оксидов меди.

С другой стороны, сравнение времени проскока и количества металлов показывает, что существует прямая корреляция между этими двумя наборами данных, особенно в случае времени проскока меди и H_2S , что показывает важность количества пропитки для работы активированных углей. Более того, сравнение объема микропор ACZn 6.16 и ACZn 4.13 с содержанием металлов в этих углях показывает, что металлы, пропитанные на ACZn 4.13, диспергированы лучше, чем на ACZn 6.16.

Таблица 6.15: Сравнение результатов ICP и объемов микропор с временем проскока

Образец	Cu (%)	Mo (%)	Zn (%)	V_{μ} (N_2) (cm^3/g)	t_b H_2S (мин)	t_b HCN (мин)
ACZn	0.13	0.02	0.84	0.57	3.0	2.0
ACZn4.13	10.4	3.02	0.54	0.41	64.4	32.0
ACZn5.17	7.42	2.97	0.82	0.43	39.8	34.0
ACZn6.16	5.24	1.84	1.41	0.41	25.0	/

6.3.2.4 Термогравиметрические анализы

Для изучения влияния пропитки на процесс адсорбции H_2S и HCN были проведены термогравиметрические анализы свежих и истощенных образцов после испытаний на проскок этих газов. Анализы проводились как в разделе 4.3.1.1, а результаты производных термогравиметрических кривых (DTG) приведены на рисунке 6.15.

Во-первых, пропитанные угли сравнивались с исходным ACZn. Профили показывают наличие новых пиков при различных температурах на импрегнированных углеродах. Можно отметить большой пик между 520 и 750°C, который может быть связан с разложением фенольных, гидрохиноновых групп или карбоновых ангидридов [206; 207]. Этому высвобождению может также способствовать высвобождение азотных групп, вероятно, NH_3 [242], учитывая, что образцы готовились растворами, содержащими аммиак. Пик между 300 и 420°C, который более заметен на ACZn4.13, может быть результатом

разложения кислотных групп, в основном карбоксильных групп [206; 207]. Остальные пики, зарегистрированные на пропитанных образцах, связаны с восстановлением оксидов металлов, так, пик 240-300°C является результатом восстановления CuO до Cu_2O , пик 400-520°C может быть связан с восстановлением Cu_2O до Cu [195; 196], а пик около 800°C может быть связан с присутствием оксидов молибдена [146; 236]. Интенсивность этих пиков пропорциональна количеству металлов, загруженных на пропитанные угли.

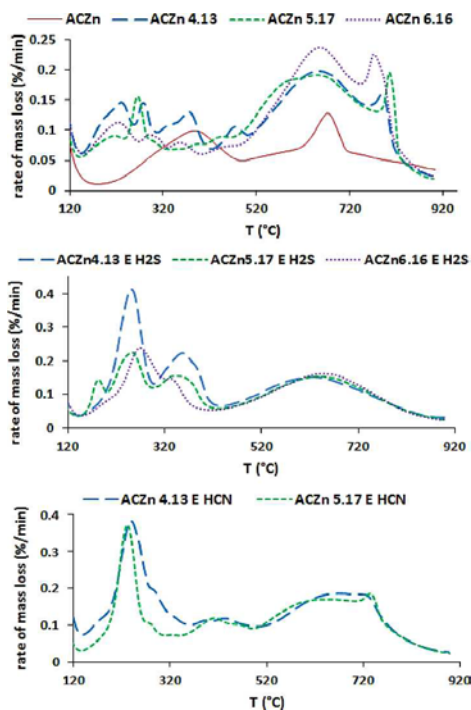


Рисунок 6.15: DTG-профили исходного (а) и отработанного (Е) пропитанного углерода после адсорбции H_2S (b) и HCN (c)

Рассматривая профили DTG истощенных образцов после адсорбции H_2S , можно заметить сходство между тремя образцами, особенно при температурах выше 500°C. Действительно,

все истощенные образцы показывают более низкую интенсивность большого пика между 520 и 750°C, чем свежие материалы. Более того, пик, связанный с оксидами молибдена, больше не виден. Это позволяет предположить, что функциональные группы (вероятно, с основным характером) и оксиды металлов были вовлечены в механизм удержания H₂S. Однако между образцами также наблюдаются различия; интенсивность пиков между 140 и 420°C выше для ACZn 4,13, чем для ACZn 5,17 и ACZn 6,16. Эти пики, вероятно, обусловлены высвобождением продуктов адсорбции H₂S, что объясняет разницу в интенсивности. Фактически, интенсивность пропорциональна времени проскока образцов для H₂S. Как упоминалось в разделах 4.3 и 6.2.2.6, H₂S может удерживаться в форме SO₂, H₂SO₄, элементарной серы, COS или CS₂.

С другой стороны, при сравнении профилей DTG истощенных образцов после адсорбции H₂S и HCN становится ясно, что эти два газа адсорбируются в разных формах. Действительно, можно отметить, что интенсивность пика (520-750°C), связанного с функциональными группами, остается более или менее такой же, как и в свежем углероде, в то время как пики, связанные с оксидами металлов, особенно при температурах ниже 400°C, не регистрируются на истощенном угле. Это означает, что в адсорбции HCN вклад оксидов металлов больше, чем вклад основных функциональных групп. С другой стороны, интенсивность пиков ACZn 4.13 E HCN и ACZn 5.17 E HCN сопоставима, что также согласуется с их временем проскока для этого соединения.

Профили DTG истощенного ACZn 4.13 после адсорбции SO₂ и NH₃ (рисунок 6.16) четко показывают различия в механизмах адсорбции, происходящих во время удержания H₂S, HCN, SO₂ и NH₃, что указывает на то, что адсорбция этих газов происходит на разных участках и/или дает разные продукты. Обратите внимание, что в случае NH₃ профиль лишь незначительно отличается от свежего образца, что является результатом малого времени проскока, то есть очень малого количества NH₃, которое было адсорбировано на ACZn 4.13.

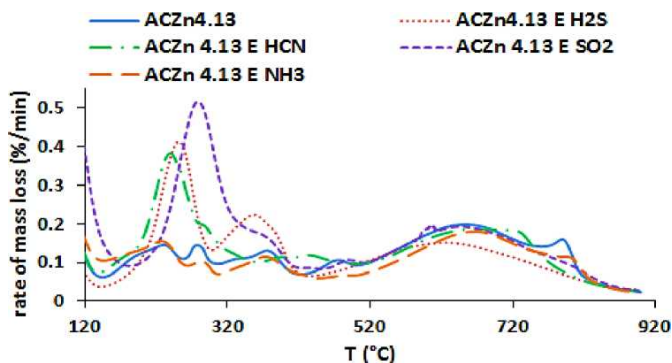


Рисунок 6.16: DTG-профили свежего и обработанного (E) Zn 4.13

Сбор предыдущих результатов показывает, что постпропитка Mo и Cu на самодельном активированном угле ACZn была достигнута различными методами. Полученные материалы были эффективны против HCN и H₂S, следовательно, их можно использовать в фильтрах типа B2. Согласно результатам экспериментов по проскоку SO₂ на ACZn 4.13, его, вероятно, можно использовать в фильтрах типа E1. Действительно, ACZn 4.13 показал t_b 16,7 мин при испытании на 5000 ppmv, в то время как фильтр E1 требует t_b 20 мин для концентрации 1000 ppmv. В качестве альтернативы, этот уголь может быть использован для фильтра типа E2, если процедура пропитки будет скорректирована и оптимизирована.

6.4 Модифицированные углеродные сорбенты на основе скорлупы грецкого ореха

Удержание органических соединений происходит путем физической абсорбции, для удаления неорганических газов, таких как NH₃, SO₂ и H₂S, необходима активная поверхность. Таким образом, необходимо пропитывать угли соответствующими веществами, обычно оксидами металлов. В этой работе активированные угли, полученные из скорлупы грецкого ореха, были пропитаны оксидами Cu, Co и Ni для использования в газовых фильтрах. Этот подход направлен на переработку отходов биомассы в высокоэффективные реакционно-способные

сорбенты для борьбы с выбросами токсичных газов, как показано на рисунке 6.17.

При работе с токсичными соединениями в воздухе рекомендуется избегать такого риска для здоровья. Однако на практике это не всегда возможно. Это имеет место в промышленности, где работники не всегда могут избежать попадания в токсичные среды. Но это обычно происходит при четко определенных и известных обстоятельствах, то есть защитное оборудование, особенно фильтр, связанный с противогазом, и профиль его использования, могут быть адаптированы к риску. Это гораздо проще, когда ситуация не контролируется, например, в случае случайного промышленного выброса или когда солдаты (и гражданские лица) сталкиваются с применением химического оружия. Последнее может произойти во время военных действий или может быть результатом террористической акции.

Большое внимание и исследования были посвящены моделированию поведения источника ядовитых облаков, характера токсических и метеорологических и географических данных. Модели существуют как для исходного термина – как образуется облако – так и для последующего движения и изменения концентрации. Это привело к хорошим оценкам профилей концентрации, времени пространственных координат (то есть, какая концентрация токсичного вещества будет в определенном месте, в определенное время). Эти профили, в свою очередь, могут использоваться в качестве входных переменных в математических моделях, предсказывающих поведение защитного оборудования; в частности, противогазные фильтры, заполненные активированным углем [118].

В настоящее время быстрое развитие вычислительных возможностей позволило разработать очень точные модели поведения газов внутри фильтра. Это поведение обычно описывается набором взаимосвязанных (частичных) дифференциальных уравнений, которые имеют дело с переносами массы и энергии внутри фильтра. Основная проблема заключается в том, что требуются некоторые параметры (например, извилистость или хорошее знание теплоты адсорбции), которые довольно трудно получить. Когда конкретные условия известны, для их

определения может быть достаточно ограниченного числа экспериментов [157].

В качестве сырья использовалась скорлупа грецкого ореха. Скорлупа грецкого ореха характеризуется очень низким содержанием минеральных компонентов, что является благоприятным фактором для переработки сырья в углеродные сорбенты. Скорлупа грецкого ореха является одним из наиболее перспективных растительных материалов для активированных углей, которые используются в пищевой промышленности и медицине. Они характеризуются низким содержанием серы, азота и золы, а также высоким содержанием углерода.

Сначала измельчали скорлупу грецкого ореха. Затем его просеивали до рабочей фракции с диаметром частиц 2-4 мм. Эту фракцию несколько раз промывали дистиллированной водой и сушили при комнатной температуре в течение 6-12 ч.

Для сравнения активированный уголь был также получен из рисовой шелухи. Химическую активацию образцов проводили с использованием 70%-ной фосфорной кислоты. При нагревании фосфорная кислота образует на поверхности частиц сырья защитную пленку из полифосфорной кислоты и полиоксидов фосфора, которая предотвращает его выгорание с поверхности без образования развитой пористой структуры активированного угля. Кроме того, фосфорная кислота является активирующим агентом, а также атмосферный кислород и водяной пар, которые выделяются при одновременной карбонизации и активации. Сначала образец пропитывали 70%-ной фосфорной кислотой и термостатировали при 50°C в течение 12 ч. Для эксперимента брали 50 г образца. Полученную темно-коричневую смесь карбонизировали в изотермических условиях и под строгим контролем с использованием вращающегося реактора под слоем инертного газа-аргона, который постоянно подавали со скоростью потока 50 см³/мин. Полученный продукт подвергали карбонизации при 750 ± 50°C. Скорость повышения температуры была установлена регулятором температуры «VARTA» на уровне 10 градусов в минуту. Время карбонизации составляло 90 мин. После процесса карбонизации важно подождать, пока температура не снизится до 200°C. Химически активированный образец затем промывали дистиллированной водой до pH = 7,

чтобы удалить оставшуюся фосфорную кислоту. После этого полученный образец помещали в микроволновую печь при температуре 110°C для просушки в течение 12 часов. Пропитку образцов проводили обработкой в ультразвуковой ванне в течение 2 ч с последующей очисткой дистиллированной водой до достижения рН нейтрального значения.



Рисунок 6.17: Переработка отходов биомассы в высокоэффективные реакционно-способные сорбенты для борьбы с выбросами токсичных газов

Спектроскопия комбинационного рассеяния света (Рамановская спектроскопия) позволяет определить количество и ориентации слоев графена [208]. Поровую структуру образцов характеризовали с помощью изотерм сорбции N_2 при 196°C с использованием сорбционного прибора Autosorb-1 (Quantachrome Instruments). Перед каждым измерением образцы подвергали дегазации при 120 °C в течение 24 ч в вакууме. Изотермы N_2 использовались для расчета удельной площади поверхности ($S_{\text{ВЕТ}}$), микропоры (V_{DR} , рассчитанной по уравнению Дубинина-Радушкевича), мезопоры (V_{meso}) и общего объема пор (V_t).

Очень важно уметь прогнозировать время проскока противогазовых фильтров в реальных условиях. Уравнение Уилера-Джонаса, которое дает превосходные прогнозы, но только в рамках очень ограниченного набора граничных условий. Для того чтобы эта модель работала в более реалистичной среде, она постепенно адаптировалась для учета ряда параметров,

связанных с этой средой: непостоянная концентрация на входе, дыхательный поток, новые физические формы активированного угля, относительные влажность и температура окружающего воздуха, хемосорбированные газы и смеси органических паров [239].

Время проскока t_b определяется из уравнения Уилера-Джонаса (уравнение 6.16).

$$t_b = \frac{W_e \cdot M}{Q \cdot c_{in}} - \frac{\rho_b \cdot W_e}{k_v \cdot c_{in}} \cdot \ln \left(\frac{c_{in} - c_{out}}{c_{out}} \right) \quad (6.16)$$

Физический смысл этого уравнения показан на рисунке 6.18. На этом рисунке показана концентрация на выходе фильтра как функция времени. Если бы кинетика адсорбции была бы бесконечно быстрой ($k_v = \infty$), время проскока было бы t_2 , время, равное первому члену уравнения 1. Это бы происходило в случае идеального пробкового потока. В действительности, существует осевая диффузия, и когда слой становится насыщенным, фронт будет проходить через зону массообмена. Поскольку обычно уровень токсичности газов и паров значительно ниже концентрации в воздухе (в противном случае противогаз был бы не нужен), время проскока t_b будет короче, чем t_2 , обычно около t_1 , в момент проникновения первых молекул газа через фильтр.

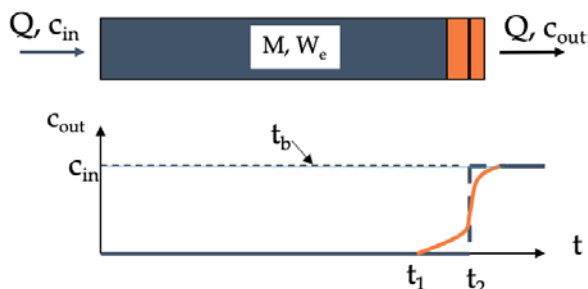


Рисунок 6.18: Графическое представление времени проскока газа через фильтр и его связь с параметрами уравнения Уилера-Джонаса

Эта модель не учитывает радиальную дисперсию (то есть, согласно модели, проскок будет происходить одновременно по всей выходной поверхности фильтра. Было показано, что это не

совсем правильно [237], но это случай с коммерческим фильтром (т.е. с размерами зерен менее 1/50 диаметра фильтра) радиальная дисперсия можно быть упущена.

Применимость этой модели может быть объяснена ее простотой и доступностью большинства параметров. Только два из указанных выше параметров требуют дополнительных расчетов: равновесная адсорбционная емкость (W_e) и коэффициент скорости адсорбции (k_v). Оба эти параметра зависят от характеристик адсорбируемого газа и адсорбента, а также от условий эксперимента. В частности, первый из них определяется в основном природой адсорбата, его концентрацией, а также структурными параметрами поверхности угля. Второй зависит в большей мере от таких параметров адсорбционного процесса, как скорость потока воздуха, температуры, от равновесной адсорбционной емкости и размера частиц углей.

Основной характеристикой для оценки эффективности углей при поглощении токсических паров является равновесная адсорбционная емкость адсорбента W_e , которая определяет примерно 80% суммарного времени работы фильтров. Для определения адсорбционной емкости W_e чаще всего используют уравнение Дубинина-Радушкевича. Теория Дубинина-Радушкевича основывается на идее Поляни об экспоненциальном ослабевании взаимодействия между поверхностью твердого тела и молекулами адсорбата по мере удаления от поверхности [239].

Для экспериментов с просочным временем использовался фильтр (диаметр 43 мм), заполненный активированным углем, закрепленный в специально разработанном блоке. Схема установки показана на рисунке 6.19. Все испытания проводились при расходе газа 10 л/мин, в сухих условиях (относительная влажность 5%) и при комнатной температуре (22°C).

Спектроскопия комбинационного рассеяния (Рамановская спектроскопия) света использовалась для определения количества слоев графена в соответствии с интенсивностями пиков I_D , I_G и I_{2D} и их соотношениями (таблица 6.16).

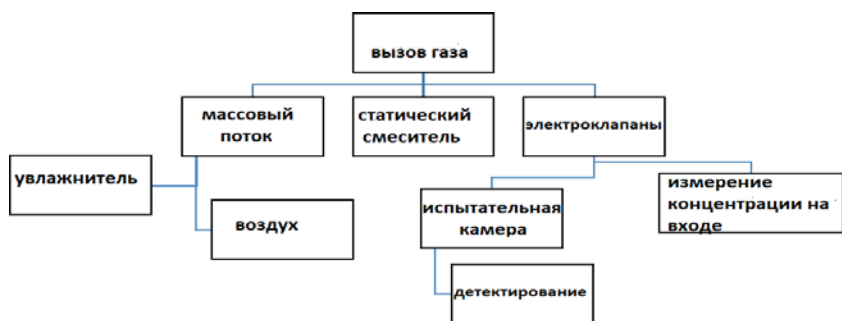
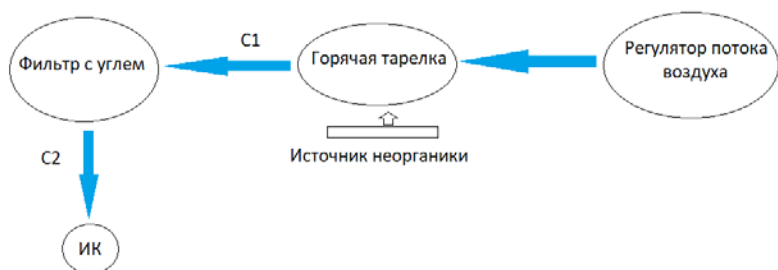


Рисунок 6.19: Схема установки, используемой для измерения времени пророска органических паров и неорганических газов

Таблица 6.16: Значения коэффициента интенсивности I_D , I_G и I_{2D} для многослойных графенов

№	I_D/I_G	I_{2D}/I_G	Примечание
1	0,85	0,05	графены не образуются
2	1,5	1	2-слойные графены
3	1,29	0,55	5-слойные графены
4	1,16	0,58	4-слойные графены
5	0,62	0,65	3-слойные графены

На SEM фотографии угля на рисунке 6.20 показаны частицы с типичной структурой графена, которая имеет смятую полупрозрачную поверхность. Элементный состав активированного угля свидетельствует об эффективном удалении (посредством химической активации и промывки) примесей на основе кремния, что говорит о том, что углеродный компонент имеет чрезвычайно высокую концентрацию. Можно сделать

вывод, что активированный уголь имеет типичную морфологию поверхности, определяемую исходным сырьем (рисовая шелуха (РШ)), и обладает хорошо развитой удельной поверхностью (3000 м²/г) с большим количеством микро-и мезопор.

Известно, что рамановская спектроскопия является одним из наиболее информативных методов изучения углеродных структур с высокой степенью графитизации.

Настоящее исследование проводилось с длиной волны 473 нм в 6-7 точках образца. Как видно из спектров на рисунке 6.21, полученный углеродный материал состоит из анизотропных неупорядоченных углеродных структур и большого количества многослойных графеновых структур. Интенсивность пиков *G* и *2D* позволяет сделать вывод, что пленка графена состоит из трех или более листов ($I_{2D}/I_G = 0,65$). Все спектры содержат пики *D*, *G* и *2D*, что свидетельствует о наличии деформаций в кристаллической структуре графеновой пленки, а также о наличии механических напряжений. Детальное изучение результатов рамановской спектроскопии показало, что образец на основе рисовой шелухи состоит из многослойного графена с аморфными углеродными компонентами.

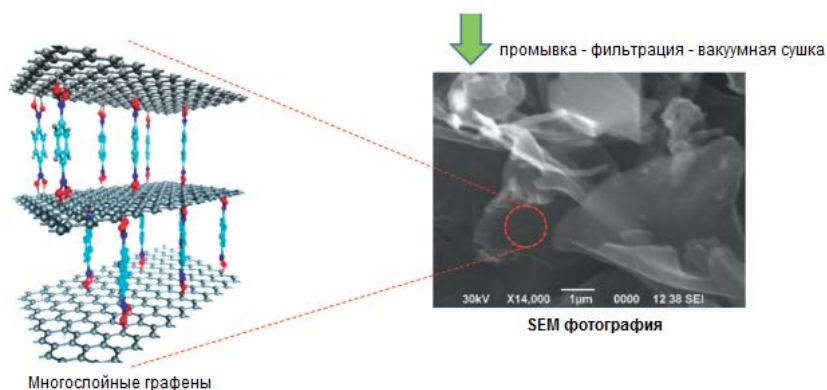


Рисунок 6.20: Схема процесса получения активированных углей со слоями графена [118]

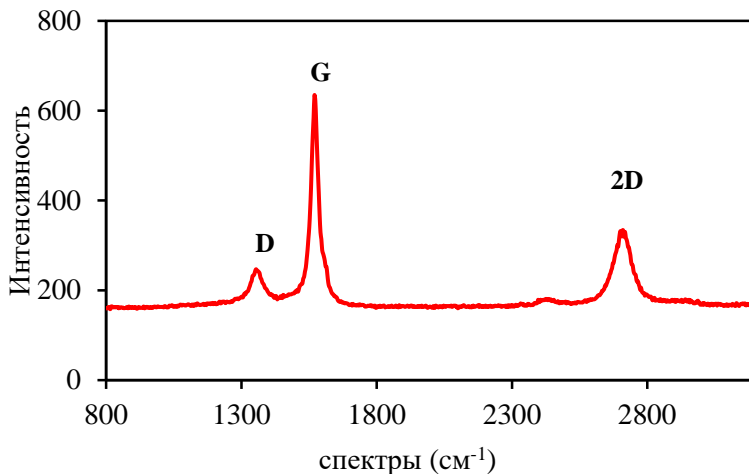


Рисунок 6.21: Рамановская спектроскопия активированного угля, полученного из рисовой шелухи

Результаты низкотемпературной адсорбции азота свидетельствуют о том, что увеличение количества активирующей соли или кислоты способствует развитию пористой структуры и увеличению удельной поверхности адсорбентов.

Для придания поверхности реакционной активности по отношению к неорганическим газам, были получены образцы углерода, пропитанные солями металлов, приведенные в таблице 6.17.

Таблица 6.17. Данные удельной поверхности образцов модифицированных солями металлов

Образец	Модификатор	С, моль	Время обр. в ультразвуковой ванне, час	pH _{pzc}	S _{БЭТ} , м ² /г
РШ+лигносульфонат	CuSO ₄ ·5H ₂ O	0,1	2	3,7	620,0
(ГО + CuSO ₄)	CuSO ₄ ·5H ₂ O	0,1	2	1,7	2308,0
(ГО + Co(NO ₃) ₂)	Co(NO ₃) ₂ ·H ₂ O	0,1	2	5,2	1719,0
(ГО + Ni(NO ₃) ₂)	Ni(NO ₃) ₂ ·H ₂ O	0,1	2	6,0	903,8

Также был определен рН поверхности образцов. Коммерческие активированные угли BPL и (ACR) активированный уголь для респираторов (Calgon Carbon Corp.), обычно используемые в системах фильтрации, также были протестированы в качестве эталонных материалов. Активированный уголь для респираторов является импрегнированным аналогом BPL.

Изотермы абсорбции N₂ шести образцов и их соответствующие структурные параметры представлены в таблице 6.18. Как можно увидеть, они отражают различные степени структурного развития, а также разнообразное распределение размеров пор.

Согласно текстурным параметрам, пропитанные образцы 3 и 4 с сильно развитой пористостью являются перспективными кандидатами для очистки воздуха. Более того, у них разные пористые сети.

Таблица 6.18. Структурные параметры, полученные из изотерм абсорбции N₂ образцов

Образец	S _{ВЕТ} , м ² /г	V _t , см ³ /г	V _{micro DR} , см ³ /г	V _{meso} , см ³ /г
1 (BPL)	1002	0,545	0,395	0,150
2 (PШ + лигносульфонат + CuSO ₄)	390	0,316	0,151	0,165
3 (ГО + CuSO ₄)	1397	0,920	0,441	0,479
4 (ГО + Co(NO ₃) ₂)	1591	0,806	0,520	0,286
5 (ГО + Ni(NO ₃) ₂)	1018	0,892	0,345	0,547
6 (ACR) активированный уголь для респираторов	969	0,602	0,345	0,257

Была проведена оценка характеристик образцов в отношении удержания циклогексана. Экспериментальное время проскока и кривые проскока представлены в таблице 6.19 и на рисунке 6.22 соответственно.

Как указано выше, адсорбция циклогексана усиливается за счет высокоразвитого и узкого распределения пор по размерам. Таким образом, время проскока образцов 3 и 4 выше, чем время проскока коммерческого углерода BPL. В случае образца 5, хотя

он имеет такое же значение, как и у образца ВРЛ, наличие более широких пор приводит к сокращению времени проскока.

Таблица 6.19. Экспериментальные временные показатели циклогексана

Образец	Время (конц. циклогексана – 5 ppm)	Время (конц. циклогексана – 50 ppm)
(BPL)	32 мин 1 с	33 мин 38 с
3 (ГО+ CuSO ₄)	37 мин 28 с	40 мин 58 с
4 (ГО+ Co(NO ₃) ₂)	47 мин 40 с	50 мин 55 с
5 (ГО+ Ni(NO ₃) ₂)	20 мин 39 с	23 мин 40 с

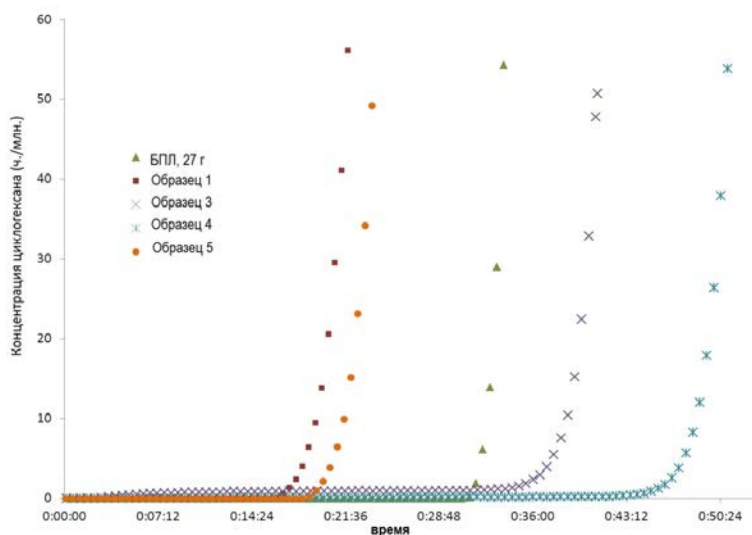


Рисунок 6.22: Экспериментальные кривые времени проскока циклогексана

Проведено испытание на способность образцов 3 и 4 удерживать смесь циклогексана + 1,2-дихлорэтана. Условия эксперимента: 5000 ч./млн. каждого компонента в воздушном потоке 10 л/мин, 3% относительной влажности, при комнатной температуре (22 °С).

Производительность образцов по отношению к смеси органических веществ соответствует той же тенденции, которая наблюдается только для циклогексана. Таким образом, образцы 3 и 4 демонстрируют более высокие показатели удерживания по

отношению к смеси, чем коммерческие образцы (рисунок 6.23; таблица 6.20).

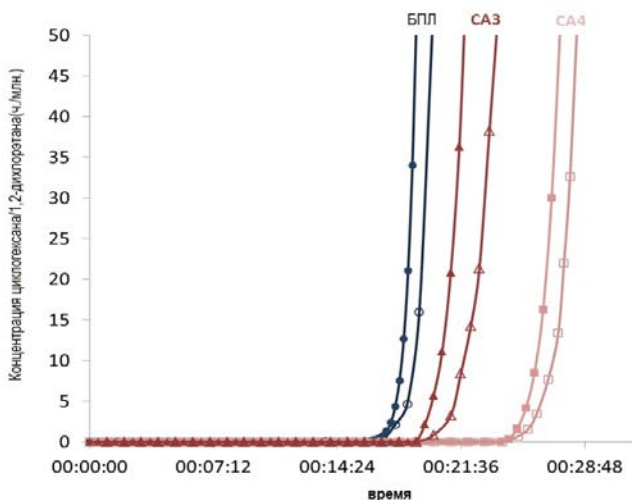


Рисунок 6.23: Экспериментальные кривые времени проскока (циклогексан + 1,2-дихлорэтан)

Активность образцов в отношении смеси органических веществ аналогична ситуации с одним циклогексаном. Аналогичным образом, образцы 3 и 4 проявляют более высокую удерживающую способность в отношении смеси, чем коммерческий ВРЛ.

Таблица 6.20: Экспериментальные временные параметры проскока (циклогексан + 1,2-дихлорэтан)

Образец	Время (конц.циклогексан + 1,2-дихлорэтан 5 ppm)		Время (конц.циклогексан + 1,2-дихлорэтан 50 ppm)	
	циклогексан	1,2-дихлорэтан	циклогексан	1,2-дихлорэтан
3 (ГО+CuSO ₄)	19 мин 54 с	21 мин 12 с	21 мин 48 с	23 мин 40 с
4 (ГО+Co(NO ₃) ₂)	25 мин 28 с	26 мин 14 с	27 мин 21 с	28 мин 19 с

Далее были исследованы физико-химические характеристики подготовленных модифицированных образцов. Были проведены исследования времени проскока паров неорганических веществ как SO_2 и NH_3 , паров органического вещества – циклогексана. Также были определены pH поверхности образцов, удельная поверхность и время проскока паров органического вещества циклогексана.

Затем были проведены испытания на проскок с использованием неорганических газов. Экспериментальные кривые и время проскока для SO_2 показаны на рисунке 6.24 и в таблице 6.21, соответственно.

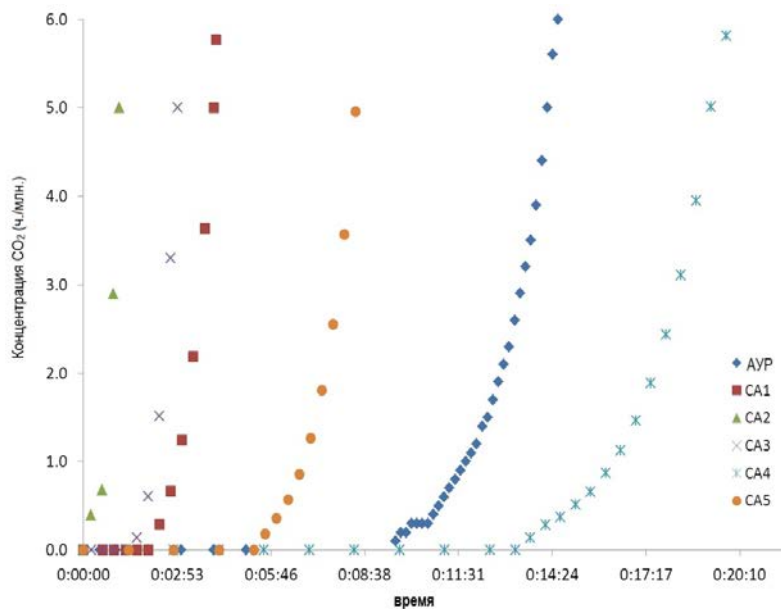


Рисунок 6.24: Экспериментальные кривые времени проскока (SO_2)

Для проведения анализа на проскок неорганических газов были выбраны следующие условия: воздушный поток 10 л/мин, 3-5,5 % относительной влажности, Комнатная температура ($\text{SO}_2 = 32^\circ\text{C}$; $\text{NH}_3 = 22^\circ\text{C}$), Диаметр фильтра: 4 см.

Таблица 6.21: Экспериментальные времена проскока (SO_2)

Образец	Время (конц. SO_2 – 1 ppm)	Время (конц. SO_2 – 6 ppm)
(ACR) активированный уголь для респираторов	11 мин 45 с	14 мин 35 с
1 (BPL)	2 мин 53 с	4 мин 6 с
2 (PШ + лигносульфонат)	38 с	1 мин 13 с
3 (ГО + CuSO_4)	2 мин 8 с	2 мин 58 с
4 (ГО + $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$)	16 мин 17 с	19 мин 51 с
5 (ГО + $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$)	6 мин 45 с	8 мин 39 с

Химический состав поверхности образцов играет важную роль в удержании SO_2 . Удаление SO_2 повышается за счет присутствия основных групп. Таким образом, образцы 2 и 3, имеющие кислую поверхность, демонстрируют очень короткое время проскока. В случае образца 2, также из-за его низко развитой структуры, наблюдается быстрый проскок. Кроме того, важно отметить, что в случае образца 3, несмотря на его большую удельную площадь поверхности, его высококислотная поверхность ($\text{pH}_{\text{PZC}} = 1,7$) приводит к короткому времени проскока. С другой стороны, образцы 4 и 5 (с практически нейтральной поверхностью) показали лучшие результаты. В этом свете образец 4 представляет особый интерес, поскольку его результаты значительно превышают показатели ACR (активированный уголь для респираторов). Такой результат достигается за счет улучшенных структурных и поверхностных свойств.

Экспериментальные кривые и времена проскока представлены на рисунке 6.25 и в таблице 6.22, соответственно.

Таблица 6.22: Экспериментальные времена проскока (NH_3)

Образец	Время (конц. NH_3 – 2 ppm)	Время (конц. NH_3 – 25ppm)
(ACR) активированный уголь для респираторов	35 мин 45 с	38 мин 23 с
3 (ГО + CuSO_4)	50 мин 21 с	54 мин 32 с
4 (ГО + $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$)	31 мин 50 с	34 мин 23 с
5 (ГО + $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$)	21 мин 5 с	23 мин 5 с

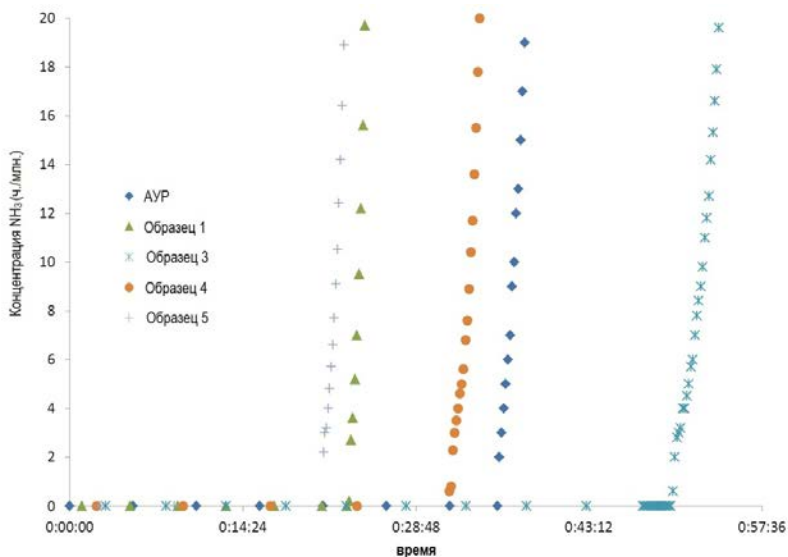


Рисунок 6.25: Экспериментальные кривые времени проскока (NH_3)

В отличие от SO_2 , сорбция NH_3 усиливается наличием кислотных групп. Таким образом, кислотная поверхность образца 3, а также его высокое структурное развитие, приводит к исключительной поглощающей способности (значительно выше способности коммерческого универсального активированного угля для респираторов (ACR)). Однако также важно отметить результат образца 4, близкий результату ACR, что указывает на возможность активного применения данного материала для органических и неорганических веществ.

6.5 Заключение

В этой главе было проведено несколько процедур для приготовления импрегнированных металлами углей, предназначенных для адсорбции неорганических газов. Новый метод пропитки меди, основанный на пропитке *in situ*, был исследован в соответствии с двумя различными подходами, используя активацию с ZnCl_2 в качестве активирующего агента и $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ для пропитки, или используя CuCl_2 для активации и

пропитки. Хотя второй подход привел к образцам с относительно низкой площадью поверхности $S_{\text{ВЕТ}}$ (около $400 \text{ м}^2/\text{г}$), они показали интересную эффективность против SO_2 и H_2S по сравнению с образцами, полученными с помощью первого процесса пропитки, которые имели более высокую площадь поверхности ($S_{\text{ВЕТ}} > 1800 \text{ м}^2/\text{г}$). Эти результаты были связаны с количеством загруженной меди, ее формой и распределением в порах. Собранный информация из различных методов, использованных для характеристики полученных углей с активацией/пропиткой CuCl_2 , позволила лучше понять механизмы, происходящие во время адсорбции H_2S и SO_2 . Этот новый метод пропитки в один этап предлагает следующее преимущество подготовки эффективных материалов, предназначенных для адсорбции SO_2 и H_2S , с использованием меньшего времени и реагентов, что приводит к меньшему потреблению энергии и, следовательно, снижению стоимости.

Во второй части главы изучалась постимпрегнация Mo, Cu и Zn самодельного активированного угля ACZn путем варьирования различных параметров в процессе пропитки. Действительно, оценивалось влияние времени контакта и температуры между пропитывающим раствором и углем, температуры и продолжительности сушки после пропитки угля, а также состава пропитывающего раствора. Оказалось, что этап сушки оказывает значительное влияние на процесс пропитки, а также на состав пропиточного раствора. Более того, проведение пропитки в два цикла также оказывает благоприятное воздействие на получаемые материалы. Кроме того, хотя намеченные количества пропитанных Cu и Mo не были полностью достигнуты, полученные образцы (ACZn 4.13 и ACZn 5.17) показали интересные характеристики против HCN и H_2S , что позволяет использовать эти образцы в фильтрах типа В2.

С другой стороны, анализ свежих и отработанных образцов после испытаний на просок показал различия, существующие в механизмах, происходящих во время адсорбции различных неорганических газов HCN, H_2S и SO_2 . Тем не менее, поскольку производительность для NH_3 была низкой, информацию о механизме, происходящем во время адсорбции этого газа, собрать не удалось.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

В данной монографии изучаются три различных аспекта, связанных с активированными углями. Их основными целями являются лучший контроль и улучшение их характеристик в адсорбции различных типов соединений в газовой фазе. Соответственно, оценка стабильности текстурных и функциональных свойств активированных углей была рассмотрена в исследовании старения. Затем было описано поведение углей по отношению к бинарным органическим смесям, и на основе этих наблюдений была построена математическая модель для прогнозирования времени проскока более летучего соединения смеси. Наконец, пропитанные угли, предназначенные для удержания неорганических газов H_2S , SO_2 , NH_3 и HCN , были подготовлены различными методами с целью оптимизации условий пропитки.

Исследование стабильности и старения, проведенное на шести различных коммерческих углеродистых материалах и самодельном угле, полученном путем химической активации оливковых косточек с помощью $ZnCl_2$, показало влияние условий хранения на их текстурные и поверхностные функциональные характеристики. Исследование проводилось в течение 22 месяцев в условиях ускоренного старения при температуре $40^\circ C$ и относительной влажности 80 %. Вопреки ожиданиям, исследование показало, что изменениям подверглись не только функциональные характеристики, но и текстурные. Действительно, использование нескольких методов, включая изотермы N_2 , CO_2 , H_2O и термический анализ, показало, что сочетание высокой температуры и относительной влажности оказывает явный окислительный эффект. Это приводит к увеличению функциональных групп, что в свою очередь приводит к уменьшению объема микропор. Уменьшение пористости происходит непрерывно, пока увеличивается количество кислородных комплексов, и это изменение имеет тенденцию быть стабильным при незначительном изменении функциональных групп. Более того, кажется, что коммерческий

углерод CGran и самодельный углерод ACZn, оба химически активированные, лучше сохраняют свои текстурные свойства, несмотря на то, что они также показывают увеличение количества кислородных комплексов. Это доказывает, что самодельный активированный уголь довольно устойчив к старению по сравнению с большинством коммерческих углей. С другой стороны, активированные углеродные волокна ACF представляют собой особый случай, когда резкая потеря их текстурных свойств была зафиксирована всего через шесть месяцев выдержки. Дополнительные анализы SEM/EDX показали, что сильное снижение текстурных свойств этого образца, по-видимому, является результатом окисления защитного покрытия.

Кроме того, оценка влияния влажности и температуры по отдельности на три отобранных образца показала совместное влияние температуры и влажности в процессе старения. Действительно, оба параметра оказывают влияние на текстурные и функциональные характеристики углеродных материалов, причем влияние влажности несколько выше, но значительно ниже, чем их комбинации.

В результате, данное исследование позволяет определить условия хранения, которых следует избегать для лучшего сохранения свойств углерода и, следовательно, его характеристик как адсорбента. Предпочтительно хранить активированные угли при низкой температуре и относительной влажности, особенно в случае активированных углеродных волокон, углей, пропитанных металлами, и углей с большим количеством кислородных групп.

Вторая часть экспериментальной работы была посвящена характеристикам углерода для адсорбции нескольких компонентов. Коммерческий уголь подвергался воздействию воздушного потока, содержащего различные смеси органических паров, при нескольких рабочих условиях, чтобы исследовать влияние изменения рабочих условий на время проскока более летучего соединения смеси. Увеличение потока воздуха уменьшало время проскока, в то время как относительная концентрация соединений влияла на продолжительность свертывания. То есть, когда концентрация более летучего

соединения ниже, чем концентрация сильно адсорбированного соединения, время скатывания короче, чем в обратном случае. Эти наблюдения были зафиксированы для обеих исследуемых смесей (1,2-дихлорэтан/н-гептан и 1,2-дихлорэтан/циклогексан). Сбор вышеуказанной информации позволил определить влияющие параметры, которые необходимо учитывать для построения "простой" математической модели для прогнозирования времени проскока более летучего соединения. Кроме уравнения Уилера-Джонаса, для полуэмпирической модели был использован принцип объемного исключения, который описывает взаимодействие как более летучего, так и более прочно адсорбированного соединения с углем, а также их адсорбционную конкуренцию. Последняя требует рабочих условий испытания и текстурных и физических свойств, соответственно, используемого активированного угля и паров. Несмотря на простоту модели, она позволяет получить приемлемую оценку времени проскока. Тем не менее, она показывает некоторые отклонения от экспериментальных значений, в основном занижая прогнозируемые значения (таким образом, это идет в разрез с безопасностью использования активированного угля). Модель была действительна для других смесей, таких как (1,2-дихлорэтан/н-гептан и циклогексан/н-гептан) для другого коммерческого угля, что делает ее универсальной.

Следовательно, предложенная модель может быть использована в качестве основы для прогнозирования времени проскока в случае смесей органических паров. Однако она нуждается в уточнении чтобы можно было скорректировать ранее упомянутые отклонения и получить более точные значения.

Наконец, эффективность углерода по отношению к неорганическим газам была оценена путем приготовления различных пропитанных углей. Действительно, было проведено несколько процедур пропитки и оценена их эффективность путем проведения испытаний на проскок SO_2 , H_2S , NH_3 или HCN . Метод *in situ*, предназначенный для получения медной пропитки и основанный на подготовке угля с помощью активации ZnCl_2 и пропитки $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, привел к образцам с высокими пористыми

свойствами, выражающимися в значительной площади поверхности и объеме пор. Однако полученные таким образом углероды показали слабую эффективность для адсорбции SO_2 , несмотря на присутствие 3% меди на их поверхности. Это доказывает, что добавление меди на поверхность адсорбента недостаточно для того, чтобы сделать его реакционноспособным по отношению к неорганическим газам, хотя он и обладает высокой площадью поверхности. Действительно, форма и распределение металла на поверхности имеют огромное значение.

С другой стороны, была проведена пропитка *in situ* путем химической активации и пропитки CuCl_2 . Была получена серия образцов путем варьирования соотношения (прекурсор/ CuCl_2), температуры, продолжительности и атмосферы карбонизации (N_2 или CO_2). Оптимальные результаты были получены при соотношении прекурсор/ CuCh равном 2 и температуре карбонизации 800°C в течение 1 часа. Карбонизация, проведенная в CO_2 , дала немного большую площадь поверхности и объем микропор, чем карбонизация в N_2 . Таким образом, оптимальные условия привели к получению активированных углей с умеренной площадью поверхности и объемом пор, содержащих около 20 % меди. Эти образцы показали эффективность против SO_2 и H_2S .

XRD-анализ показал, что медь была загружена в основном в виде элементарной меди, оксида Cu(I) и оксида Cu(II) . Использование этих результатов и результатов, полученных в ходе термогравиметрического анализа до и после адсорбции SO_2 и H_2S , позволило предложить механизмы реакции, описывающие адсорбцию SO_2 и H_2S на пропитанных медью активированных углях в сухих условиях. Действительно, эти два газа могут удерживаться в различных формах. Похоже, что SO_2 удерживается в виде SO_2 или CuSO_4 , в то время как H_2S удерживается в виде SO_2 , COS , CS_2 , CuS или полимеров серы.

Помимо пропитки *in situ*, была проведена последующая пропитка меди и молибдена самодельным углеродом, полученным путем химической активации оливковых косточек ZnCl_2 . Перед пропиткой этого образца были протестированы многочисленные процедуры пропитки на коммерческом

углероде, чтобы определить оптимальные условия пропитки, которые будут применены к самодельному углероду. Результаты показали, что стадия сушки после пропитки и состав пропиточного раствора оказывают наибольшее влияние на полученный материал.

Следовательно, были выбраны три процедуры, которые были применены для синтеза трех образцов. Последние были протестированы против H_2S и HCN в условиях угольного фильтра типа В2 при концентрации газа на входе 5000 ppmv при относительной влажности 70%. Два образца показали интересные результаты в отношении H_2S и HCN . Кроме того, образец, дающий более длительное время проскока, был испытан против SO_2 и NH_3 в тех же условиях. Он оказался хорошим кандидатом для удержания SO_2 , но не NH_3 , что говорит о том, что использованная процедура пропитки неэффективна для адсорбции NH_3 .

Различные методы определения характеристик, проведенные на пропитанных и не пропитанных материалах, показали наличие прямой корреляции между количеством загруженных металлов и временем проскока для этих неорганических газов. Более того, термогравиметрические анализы до и после адсорбции различных соединений показали различия, существующие в механизмах, происходящих во время адсорбции различных неорганических газов HCN , H_2S и SO_2 . В случае NH_3 , описание происходящих механизмов было невозможно из-за низкой емкости подготовленного образца для этого газа.

В целом, для удержания неорганических газов требуется хорошее сочетание между количеством загруженных металлов и их адекватной дисперсией в порах активированного угля.

В ходе этого исследования было получено несколько интересных результатов. Однако существует еще много путей, которые могут быть исследованы. Так, можно было бы исследовать достоверность модели для адсорбции бинарных смесей при импульсном потоке. Кроме того, может быть интересна расширенная модель, применимая к случаям, отличным от совместной адсорбции, например, к «отложенной» адсорбции (один пар за другим). Другим исследованием, которое можно продолжить, является адсорбция неорганических газов.

Активированный уголь, полученный из косточек оливок, показал многообещающие характеристики. Следовательно, сохраняются различные возможности модификации этого материала для дальнейшего увеличения его адсорбционного потенциала. Действительно, можно исследовать возможность проведения других менее агрессивных окислительных обработок для увеличения его сродства к NH_3 . В качестве альтернативы можно изучить возможность введения основных функциональных групп в дополнение к пропитке металлом для повышения его адсорбционной способности по отношению к кислым газам. Более того, использование пропитки растворами, содержащими соли металлов и мочевины, могут стать еще одним способом тулужшения процесса пропитки металлоксидов.

Список условных обозначений и сокращений

КХО – конвенция о химической оружии
EDX – энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия
XRD – рентгеновская дифракция
ICP – индуктивно связанной плазмой
ВЕТ- Брунауэр-Эммет-Теллер
DR – Дубинин-Радушкевич
ИАР – идеального адсорбированного раствора
ТИАР – теория идеального адсорбированного раствора
ИАР – идеального адсорбированного раствора
ТРАР – теория реальных адсорбционных растворов
АУ (АС) – активированный уголь
НИБГТ – Национальный институт безопасности и гигиены труда
СПТ – стандартные процедуры тестирования
ПЭТ – полиэтилентерефталат
ПТД – десорбция с программируемой температурой
ФОС – фосфорорганические соединения
УОТЗ – Управления по охране труда и здоровья
БОВ – боевые отравляющие вещества
ОЗХО – Организации по запрещению химического оружия
ЗМП – зоной массопереноса
ИУ – интегрального уравнения
SEM – сканирующая электронная микроскопия
ТГ – термогравиметрические
NLDFT – нелокальная теория функционала плотности
ACF – волокно из активированного угля
ACR – активированный уголь для респираторов
ЛОС – летучие органические соединения
НОЖЗ – непосредственно опасные для жизни или здоровья
МОФ – металлоорганические каркасы

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. A. Dabrowski. Adsorption- from theory to practice. Advances in Colloid and Interface Science, 2001, Vol. 93, pp. 135-224.
2. J.U. Keller, R. Staudt. Gas adsorption equilibria: Experimental methods and adsorptive isotherms. Springer Science + Business Media, Inc, 2005.
3. J.B. Candon. Surface area and porosity determinations by physisorption. Measurements and theory. Elsevier, 2006.
4. F. Çeçen, O. Aktas. Activated carbon for water and wastewater treatment. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.KGaA, 2012.
5. J. F. Richardson, J.H. Harker, J.R. Backhurst. Particle technology and separation processes. Elsevier, 2002.
6. D.D Do. Adsorption analysis: equilibria and kinetics. Imperial College Press, 1998.
7. S. Lowell, J.E. Shields, M. Thomas, M.A. and Thommes, M. Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density. Springer Netherlands, 2004.
8. J.A. Menéndez Díaz, I. Martín-Gullon. Types of carbon adsorbents and their production. in. Activated carbon surfaces in environmental remediation, Teresa J. Badosz. Elsevier Ltd, 2006.
9. F.B. Aarden. Adsorption onto heterogeneous porous materials: equilibria and kinetics. CIP-data library technische universiteit Eindhoven, 2001.
10. N.N. Zyaykina, A. Buekens. Adsorbents and adsorption processes for pollution control; pollution control technologies – Vol. II. Encyclopedia for life support systems, 2006.
11. O.M. Yaghi, Jesse L.C. Rowsell, Metal-organic frameworks: a new class of porous materials. Microporous and Mesoporous Materials, 2004, Vol. 73. pp 3-14.
12. S.T. Meek, J.A. Greathouse, M.D. Allendorf. Metal-Organic Frameworks: a rapidly growing class of versatile nanoporous materials. Advanced Materials, 2011, Vol. 23. pp 249-267.
13. K.B. Dutta. Principles of mass transfer and separation processes. Prentice Hall of India, 2007.
14. M.D. Ruthven. Principles of adsorption and adsorption processes. A Wiley interscience publication, 1984.
15. M. Suzuki. Adsorption Engineering. kodansha ltd and Elsevier science publishers, 1990.
16. S.H. Madani, F. Rodríguez-Reinoso, M.J. Biggs, P. Pendleton. Isothermic heats of adsorption of gases and vapors on a microporous carbonaceous material. Journal of Chemical Engineering Data, 2018, Vol. 63 (8). pp 3107–3116.
17. D. Ramirez, S. Qi, M. J. Rood Equilibrium and heat of adsorption for organic vapors and activated carbons. Environmental Science & Technology, 2005, Vol. 39 (15). pp 5864-5871.
18. M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. S. W. Sing. Physisorption of gases, with special reference to the

evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). Pure and Applied Chemistry, 2015, Vol. 87. pp 1051–1069.

19. F.T. Starzyk. Les matériaux micro et mésoporeux – Caractérisation. Les Ulis: EDP sciences, 2004.

20. J. Tóth. Adsorption: Theory, Modeling, and Analysis. Marcel Dekker, Inc, 2001. 21. D.J. Shaw, Introduction to Colloid and Surface Chemistry. Elsevier Science Ltd., 1992.

22. R.T. Yang, Adsorbents: fundamentals and applications. John Wiley & Sons, Inc, 2003.

23. H. Kral, J. Rouquerol, K. Sing, K.K Unger. Characterization of Porous Solids; Vol 39. Elsevier Science, 1988.

24. D. Dollimore, P. Spooner, A. Turner. The bet method of analysis of gas adsorption data and its relevance to the calculation of surface areas.: Surface Technology, 1976, Vol. 4. pp 121 – 160.

25. F. Rouquerol, J. Rouquerol, Kenneth S.W. Sing, P. Llwellyn, G. Maurin. Assessment of Surface Area by gas adsorption.: Elsevier Ltd, 2014.

26. F. Salvador, C. Sánchez-Jiménez, M. J. Sánchez-Montero, A. Salvador. A review of the application of the BET equation to experimental data: the C parameter. Studies in Surface Science and Catalysis , 2002, Vol. 144. pp 379-386.

27. C. Nguyen, D.D. Do. The Dubinin-Radushkevich equation and the underlying microscopic adsorption description. Carbon, 2001, Vol. 39. pp 1327-1336.

28. R.T. Yang, N.D. Hutson. Theoretical Basis for the Dubinin-Radushkevich (D-R) Adsorption Isotherm Equation. Adsorption, 1997, Vol. 3. pp 189-195 .

29. A.O. Dada, A.P. Olalekan, A.M. Olatunya, O. Dada. Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich isotherms studies of equilibrium sorption of Zn²⁺ unto phosphoric acid modified rice husk. Journal of Applied Chemistry, 2012, Vol. 3. pp 38-45.

30. A. Kapoor, J.A. Ritter, R.T. Yang. On the Dubinin-Radushkevich Equation for Adsorption in Microporous Solids in the Henry’s Law Region. Langmuir, 1989, Vol. 5. pp 1118-1121.

31. A. Myers, J.M. Prausnitz. Thermodynamics of mixed-gas adsorption. AIChE J, 1965, Vol. 11 (1). pp 121-127.

32. C.M. Simon, B. Smit, M. Haranczyk. pyIAST: Ideal adsorbed solution theory (IAST) Python package. Computer Physics Communications, 2016, Vol. 200. pp 364–380.

33. O. Talu, I. Zwiebel. Multicomponent adsorption equilibria of nonideal mixtures. AIChE Journal, 1986, Vol. 32 (8). pp 1263-1276.

34. S. Sochard, N. Fernandes. Modeling of adsorption isotherm of a binary mixture with real adsorbed solution theory and nonrandom two-liquid model. AIChE Journal, 2010, Vol. 56 (12). pp 3109-3119.

35. C. Kütahyali, M. Eral. Sorption studies of uranium and thorium on activated carbon prepared from olive stones: Kinetic and thermodynamic aspects. Journal of nuclear materials, 2010, Vol. 396. pp 251-256.

36. T. Mochizuki, M. Kubota, H. Matsuda, L.F. D’Elia. Adsorption behaviors of ammonia and hydrogen sulfide on activated carbon prepared from petroleum coke by KOH chemical activation.: Fuel Processing Technology, 2016, Vol. 144. pp 164-169.

37. P. Nowicki, J. Kazmierczak, R. Pietrzak. Comparison of physicochemical and sorption properties of activated carbons prepared by physical and chemical activation of cherry stones. *Powder Technology*, 2015, Vol. 269. pp 312-319.
38. J. Pardo, Z. Peng, R.M. Leblanc. Cancer targeting and drug delivery using carbon-based quantum dots and nanotubes. *Molecules*, 2018, Vol. 23. pp 378-398.
39. C.O. Ania, T.J. Bandosz. Surface chemistry of activated carbons and its characterization. in *Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation* T.J. Bandosz. Elsevier Ltd, 2006.
40. F. Rodriguez-Reinoso, H. Marsh. *Activated Carbon*. Elsevier science & technology books, 2006.
41. M. Hoyje, G. R. Astbury, M.H. Chen. Thermal stability of activated carbon in an adsorber bed. *ICHEM symposium series*, 1997, Vol. 141. pp 247-260.
42. J.A. Balanay, Claudiu T. Lungu. Determination of pressure drop across activated carbon fiber respirator cartridges. *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*, 2016, Vol. 13(2). pp 141-147.
43. D.M. Caretti, K. Coyne, A. Johnson, W. Scott, F. Koh. Performance when breathing through different respirator inhalation and exhalation resistances during hard work. *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*, 2006, Vol. 3 (4). pp 214-224.
44. G. de la Puente, J.J. Pis, J.A. Menhdez, P. Grange. Thermal stability of oxygenated carbons. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 1997, Vol. 43. pp 125-138.
45. A.M. Ghaedi, M. Ghaedi, A. Vafaei, N. Irvani, M. Keshavarz, M. Rad, I. Tyagi, S. Agarwa, V. Kumar Gupta. Adsorption of copper (II) using modified activated carbon prepared from Pomegranate wood: Optimization by bee algorithm and response surface methodology. *Journal of Molecular Liquids*, 2015, Vol. 206. pp 195-206.
46. A. Heidari, H. Younesi, A.d Rashidi and A.A. Ghoreyshi. Evaluation of CO₂ adsorption with eucalyptus wood based activated carbon modified by ammonia solution through heat treatment. *Chemical engineering journal*, 2014, Vol. 254. pp 503-513.
47. D.C.S. Azevedo, J. Cassia, S. Araujo, M. Bastos-Neto, A. Eurico, B. Torres, E.F. Jaguaribe, C.L. Cavalcante. Microporous activated carbon prepared from coconut shells using chemical activation with zinc chloride. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2007, Vol. 100. pp 361-364.
48. M. Kazempour, M. Ansari, S. Tajrobehkar, M. Majdzadeh, H. Reihani Kermani. Removal of lead, cadmium, zinc, and copper from industrial wastewater by carbon developed from walnut, hazelnut, almond, pistachio shell, and apricot stone. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, Vol. 150. pp 322-327.
49. J. Zhang, Q. Zhou, L. Ou. Removal of indigo carmine from aqueous solution by microwave-treated activated carbon from peanut shell. *Desalination and Water Treatment*, 2016, Vol. 57. pp 718-727.
50. P. Nowicki, H. Wachowska, R. Pietrzak. Active carbons prepared by chemical activation of plum stones and their application in removal of NO₂. *Journal of hazardous materials*, 2010, Vol. 181. pp 1088-1094.

51. K.Y. Foo, B.H. Hameed. Preparation of activated carbon from date stones by microwave induced chemical activation: Application for methylene blue adsorption. *Chemical Engineering Journal*, 2011, Vol. 170. pp 338-341.
52. A. Mohammad-khah, R. Ansari. Activated Charcoal: Preparation, characterization and Applications: A review article. *International Journal of ChemTech Research*, 2009, Vol. 1. pp 859-864.
53. J.B Yang, L.C. Ling, L. Liu, F.Y Kang. Preparation and properties of phenolic resin-based activated carbon spheres with controlled pore size distribution. *Carbon*, 2002, Vol. 40. pp 911-916.
54. V.K. Gupta, B. Gupta, A. Rastogi, S. Agarwal and A. Nayak. A comparative investigation on adsorption performances of mesoporous activated carbon prepared from waste rubber tire and activated carbon for a hazardous azo dye-Acid Blue 113. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, Vol. 186 (1). pp 891-901.
55. E. Lorenc-Grabowska, M.A. Diez, G. Gryglewicz. Influence of pore size distribution on the adsorption of phenol on PET-based activated carbons. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2016, Vol. 469. pp 205-212.
56. V. Hernández-Montoya, J. García-Servin, J. I Bueno-López. Thermal treatments and activation procedures used in the preparation of activated carbons. in. *Lignocellulosic precursors used in the synthesis of activated carbon*, A. Bonilla-Petriciolet, V.Hernández-Montoya – Characterization Techniques and Applications in the Wastewater Treatment. 2012.
57. Q. Qian, M. Machida, H. Tatsumoto. Preparation of activated carbons from cattle-manure compost by zinc chloride activation. *Bioresource Technology*, 2007, Vol. 98. pp 353-360.
58. D. Angin. Production and characterization of activated carbon from sour cherrystones by zinc chloride. *Fuel* 115 , 2014, Vol. 115. pp 804-811.
59. X. Ma, F. Ouyang. Adsorption properties of biomass-based activated carbon prepared with spent coffee grounds and pomelo skin by phosphoric acid activation. *Applied Surface Science*, 2013, Vol. 268. pp 566-570.
60. V. O. Njoku, M. Azharul Islam , M. Asif , B.H. Hameed. Adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by mesoporous activated carbon prepared from H3 PO4-activated langsat empty fruit bunch. *Journal of Environmental Management* , 2015, Vol. 154. pp 138-144.
61. Y. Sudaryanto, S. B. Hartono, W. Irawaty, H. Hindarso, S. Ismadji. High surface area activated carbon prepared from cassava peel by chemical activation. *Bioresource Technology*, 2006, Vol. 97. pp 734-739.
62. A. Garba, H. Basri, N. Shawal Nasri. Preparation and characterization of green porous palm shell based activated carbon by two step chemical activation using KOH. *Applied Mechanics and Materials*, 2015, Vol. 773-774. pp 1127-1132.
63. S. Ucar, M. Erdem, T. Tay. Removal of lead (II) and nickel (II) ions from aqueous solution using activated carbon prepared from rapeseed oil cake by Na₂CO₃ activation. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 2015, Vol. 17. pp 747-756.
64. L. Le Van, T. Thuy, L. Thi. Activated carbon derived from rice husk by NaOH activation and its application in supercapacitor. *Progress in Natural Science: Materials International*, 2014, Vol. 24. pp 191-198.

65. J. Hayashia, M. Uchibayashia, T. Horikawa, K. Muroyama, V.G. Gomes. Synthesizing activated carbons from resins by chemical activation with K_2CO_3 . Carbon, 2002, Vol. 40. pp 2747–2752.

66. A.H. Abdullah, A. Kassim, Z. Zainal, M. Z. Hussien, D. Kuang, F. Ahmad, O. Sim Wooi. Preparation and Characterization of Activated Carbon from Gelam Wood Bark (*Melaleuca cajuputi*). Malaysian Journal of Analytical Sciences, 2001, Vol. 7. pp 65-68.

67. T. Budinova, E. Ekinci, F. Yardim, A. Grimm, E. Björnbo, V. Minkova, M. Goranova. Characterization and application of activated carbon produced by H_3PO_4 and water vapor activation. Fuel Processing Technology, 2006, Vol. 87. pp 899-905.

68. Z.Z. Chowdhury, S.M. Zain, R. Atta Khan, M.A. Ashraf. Preparation, characterization and adsorption performance of the KOH-activated carbons derived from kenaf fiber for lead (II) removal from waste water. Scientific Research and Essays, 2011, Vol. 6(29). pp 6185-6196.

69. L. Giraldo, J.C. Moreno-Pirajan. Synthesis of activated carbon mesoporous from coffee waste and its application in adsorption zinc and mercury ions from aqueous solution. E-Journal of Chemistry, 2012, Vol. 9(2). pp 938-948.

70. J. A. Macia-Agullo, B.C. Moore, D. Cazorla-Amoros, A. Linares-Solano. Activation of coal tar pitch carbon fibres: Physical activation vs. chemical activation. Carbon, 2004, Vol. 42. pp 1367–1370.

71. D. Bergna, T. Varila, H. Romar, U. Lassi. Comparison of the properties of activated carbons produced in one-stage and two-stage processes. Journal of carbon research, 2018, Vol. 4(3). pp 41-51.

72. M. ALillo-Ródenas, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano. Understanding chemical reactions between carbons and NaOH and KOH: An insight into the chemical activation mechanism. Carbon, 2003, Vol. 41 pp 267-275.

73. A.A. Peláez-Cid, M.M. Teutli-León. Lignocellulosic Precursors Used in the Elaboration of Activated Carbon. in. lignocellulosic precursors used in the synthesis of activated carbon, A. Bonilla-Petriciolet, V.Hernández-Montoya – Intech open. 2012

74. B. Cagnon, X. Py, A. Guillot, F. Stoeckli, G. Chambat. Contributions of hemicellulose, cellulose and lignin to the mass and the porous properties of chars and steam activated carbons from various lignocellulosic precursors. Bioresource Technology, 2009, Vol. 100. pp 292-298.

75. A. Ntieche Rahman, H. Gomdje Valery, D. Njoya, A. Wahabou, A. Bacaoui, A. Yaacoubi. Development of porosity of low cost activated carbon from post-consumer plastics and lignocellulosic waste materials using physico-chemical activation. Global Journal of Science Frontier Research: B chemistry, 2018, Vol. 18. pp 21-29.

76. I.P.P. Cansado, P.A.M. Mourão, M.L. Ribeiro Carrott, P.J.M. Carrott. Activated carbons prepared from natural and synthetic raw materials with with potential applications in gas separations. Advanced Materials Research, 2010, Vol. 107. pp 1-7.

77. S. Manocha. Porous carbons. Academy proceedings in engineering sciences , 2003, Vol. 28. pp 335-348.

78. M. Adib Yahya, Z. Al-Qodah, C.W. Zanariah Ngah. Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2015, Vol. 46. pp 218-235.

79. F. Rodriguez-Reinoso, M. Molina-Sabio, M. T. Gonzalez. The use of steam and CO₂ as activating agents in the preparation of activated carbons. *Carbon*, 1995, Vol. 33, pp 15-23.

80. M. Molina-Sabio, M.T. Gonzalez, F. Rodriguez-Reinoso, A. Sepulveda-Escribano. Effect of steam and carbon dioxide activation in the micropore size distribution of activated carbon. *Carbon*, 1996, Vol. 34 (4). pp 505-509.

81. C.F. Chang, C.Y. Chang, W.T. Tsai. Effects of burn-off and activation temperature on preparation of activated carbon from corn cob agrowaste by CO₂ and steam. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2000, Vol. 232. pp 45-49.

82. M. Asadullah, M. Abul Hossain, M. Anisur Rahman, M. Abdul Motin, M. Borhanus Sultan. Adsorption studies on activated carbon derived from steam activation of jute stick char. *Journal of Surface Science and Technology*, 2007, Vol. 23. pp 73-80.

83. A. Allwar, A. Md Noor, M.A. Bin Mohd Nawi. Textural characteristics of activated carbons prepared from oil palm shells activated with ZnCl₂ and pyrolysis under nitrogen and carbon dioxide. *Journal of Physical Science*, 2008, Vol. 19(2). pp 93-104.

84. E. Gonzalez-Serrano, T. Cordero, J. Rodriguez-Mirasol, L. Cotoruelo, J. J. Rodriguez. Removal of water pollutants with activated carbons prepared from H₃PO₄ activation of lignin from kraft black liquors. *Water Research*, 2004, Vol. 38. pp 3043-3050.

85. J. Jaramillo, P. Modesto Álvarez and V. Gómez-Serrano. Oxidation of activated carbon by dry and wet methods. Surface chemistry and textural modifications. *Fuel Processing Technology*, 2010, Vol. 91. pp 1768-1775.

86. C.O. Ania, J.B. Parra and J.J. Pis. Influence of oxygen-containing functional groups on active carbon adsorption of selected organic compounds. *Fuel Processing Technology*, 2002, Vol. 79. pp 265-271.

87. C. Moreno-Castilla, M.V. Lopez-Ramon and F. Carrasco-Marín. Changes in surface chemistry of activated carbons by wet oxidation. *Carbon*, 2000, Vol. 38. pp 1995-2001.

88. M. Molina-Sabio, M. Gonçalves, F. Rodríguez-Reinoso. Oxidation of activated carbon with aqueous solution of sodium dichloroisocyanurate. Effect on ammonia adsorption. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2011, Vol. 142. pp 577-584.

89. W. Shen, Z. Li, Y. Liu. Surface Chemical Functional Groups Modification of Porous Carbon. *Recent Patents on Chemical Engineering*, 2008, Vol. 1. pp 27-40.

90. C. Moreno-Castilla, F. Carrasco-Marín, F. J. Maldonado-Hódar, J. Rivera-Utrilla. Effects of non-oxidant and oxidant acid treatments on the surface properties of an activated carbon with very low ash content. *Carbon*, 1998, Vol. 36. pp 145-151.

91. W. Zhang, H. Liu, Q. Xia, Z. Li. Enhancement of dibenzothiophene adsorption on activated carbons by surface modification using low temperature oxygen plasma. *Chemical Engineering Journal*, 2012, Vol. 209. pp 597-600.

92. K. László, A. Tóth. Water Adsorption by Carbons. Hydrophobicity and Hydrophilicity. Elsevier, 2012.
93. M. Gonçalves, L. Sánchez-García, E. Oliveira-Jardim, J. Silvestre-Albero, F. Rodríguez-Reinoso. Ammonia removal using activated carbons: Effect of the surface chemistry in dry and moist conditions. *Environmental Science & Technology*, 2011, Vol. 45. pp 10605–10610.
94. M.A. Alvarez-Merino, V. Lopez-Ramon, C. Moreno-Castilla. A study of the static and dynamic adsorption of Zn(II) ions on carbon materials from aqueous solutions. *Journal Colloid and Interface Science*, 2005, Vol. 288. pp 335-341.
95. J. Rivera-Utrilla, M. Sanchez-Polo. Adsorption of Cr(III) on ozonised activated carbon. Importance of Cpi-cation interactions. *Water research*, 2003, Vol. 37. pp 3335–3340.
96. M. Goyal, V.K. Rattan, D. Aggarwal, R.C. Bansal. Removal of copper from aqueous solutions by adsorption on activated carbons. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2001, Vol. 190. pp 229-238.
97. C. Yang Yin, M. Kheireddine Aroua, W. M. Ashri Wan Daud. Review of modifications of activated carbon for enhancing contaminant uptakes from aqueous solutions. *Separation and Purification Technology*, 2007, Vol. 52. pp 403-415.
98. A. Zhou, X. Ma, C. Song. Effects of oxidative modification of carbon surface on the adsorption of sulfur compounds in diesel fuel. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, Vol. 87. pp 190-199.
99. Y.H. Yoon, J. Nelson. Effects of humidity and contaminant concentration on respirator cartridge breakthrough. *American Industrial Hygien Association Journal*, 1990, Vol. 51(4). pp 202-209.
100. T. Hall, P. Breyse, M. Corn, L. A. Jonas. Effects of adsorbed water vapor on the adsorption rate constant and the kinetic adsorption capacity of the Wheeler kinetic model. *American Industrial Hygiene Association Journal*, 1988, Vol. 49(9). pp 461-465.
101. M. Gonçalves, M. Molina-Sabio, F. Rodríguez-Reinoso. Modification of activated carbon hydrophobicity by pyrolysis of propene. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2010, Vol. 89. pp 17-21.
102. F. Cosnier, A. Celzard, G. Furdin, D. Bégin, J.F. Marêché, O. Barrès. Hydrophobisation of active carbon surface and effect on the adsorption of water. *Carbon*, 2005, Vol. 43. pp 2554–2563.
103. V. Ruiz, C. Blanco, E. Raymundo-Pinero, V. Khomenko, F. Beguin, R. Santamaria. Effects of thermal treatment of activated carbon on the electrochemical behaviour in supercapacitors. *Electrochimica Acta*, 2007, Vol. 52. pp 4969-4973.
104. S. Fu Fang, P. Pendleton, A. Badalyan. Effects of Surface Functional Groups of Activated Carbon on Adsorption of Triclosan from Aqueous Solution. *International Journal of Environmental Technology and Management*, 2009, Vol. 10. pp 36-45.
105. L.C.A. Oliveira, C.N. Silva, M.I. Yoshida, R.M. Lago. The effect of H₂ treatment on the activity of activated carbon for the oxidation of organic contaminants in water and the H₂O₂ de composition. s.l.: *Carbon*, 2004, Vol. 42. pp 2279–2284.
106. S. Tazibet, Y. Boucheffa, P. Lodewyckx. Heat treatment effect on the textural, hydrophobic and adsorptive properties of activated carbons obtained from olive waste. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2013, Vol. 170. pp 293–298.

107. W. Shen, W.Fan. Nitrogen-containing porous carbons: synthesis and application. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, Vol. 1. pp 999–1013.
108. M. Zhou, F. Pu, Z. Wang and S. Guan. Nitrogen-doped porous carbons through KOH activation with superior performance in supercapacitors. *Carbon*, 2014, Vol. 68. pp 185–194.
109. N. Xu, M. Zhu, J. Zhang, H. Zhang, B. Dai. Nitrogen functional groups on an activated carbon surface to effect the ruthenium catalysts in acetylene hydrochlorination. *RSC Advances*, 2015, Vol. 5. pp 86172–86178.
110. S. Zhang, X. Shi, R. Wróbel, X. Chen, E. Mijowska. Low-cost nitrogen-doped activated carbon prepared by polyethylenimine (PEI) with a convenient method for supercapacitor application. *Electrochimica Acta*, 2019, Vol. 294. pp 183-191.
111. W. Kicinski, M. Szala, M. Bystrzejewski. Sulfur-doped porous carbons: Synthesis and application. *Carbon*, 2014, Vol. 68. pp 1-32.
112. John A. Korpiel, Radisav D. Vidic. Effect of sulfur impregnation method on activated carbon uptake of gas-phase mercury. *Environmental Science Technology*, 1997, Vol. 31. pp 2319-2325.
113. H.C. Hsi, M.J. Rood, M. Rostam-Abadi, Y.M. Chang. Effects of sulfur, nitric acid, and thermal treatments on the properties and mercury adsorption of activated carbons from bituminous coals. *Aerosol and Air Quality Research*, 2013, Vol. 13. pp 730–738.
114. A. Thomas, J.P. Paraknowitsch. Doping carbons beyond nitrogen: an overview of advanced heteroatom doped carbons with boron, sulphur and phosphorus for energy applications. *Energy & Environmental Science*, 2013, Vol. 6. pp 2839–2855.
115. D.W. Wang, F.Li, Z.G. Chen, G. Qing Lu, H.M. Cheng. Synthesis and electrochemical property of boron-doped mesoporous carbon in supercapacitor. *Chemistry of materials*, 2008, Vol. 20. pp 7195-7200.
116. J. Haber, J.H. Block. B. Delmon. Manual of methods and procedures for catalyst characterization. *Pure & Applied Chemistry*, 1995, Vol. 67. pp 1257-1306.
117. C. Petit. Factors affecting the removal of ammonia from air on carbonaceous materials. Springer, 2012.
118. P. Łodexyckx. Adsorption of chemical warfare agents. in *Activated carbon surfaces in environmental remediation*, T.J. Bandosz. Elsevier Ltd., 2006.
119. M.N. Osmond. Activated carbon fibre adsorbent materials. *Adsorption Science & Technology*, 2000, Vol. 18. pp 529-539.
120. C. Nieto-Delgado, JR. Rangel-Mendez. Anchorage of iron hydro(oxide) nanoparticles onto activated carbon to remove As(V) from water. *Water research*, 2012, Vol. 46. pp 2973-2982.
121. D. Mahardika, H.S. Park, K.H. Choo. Ferrihydrite-impregnated granular activated carbon (FH@GAC) for efficient phosphorus removal from wastewater secondary effluent. *Chemosphere*, 2018, Vol. 207. pp 527-533.
122. H.S. Saroyan, A. Arampatzidou, D. Voutsas, N.K. Lazaridis, E.A. Deliyann. Activated carbon supported MnO₂ for catalytic degradation of reactive black 5. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2019, Vol. 566. pp 166-175.

123. G. Severa, K. Bethune, R. Rocheleau, S. Higgins. SO₂ sorption by activated carbon supported ionic liquids under simulated atmospheric conditions. *Chemical Engineering Journal*, 2015, Vol. 265. pp 249-258.
124. H.S. Choo, L.C. Lau, A.R. Mohamed and K.T. Lee. Hydrogen sulfide adsorption by alkaline impregnated coconut shell activated carbon. *Journal of Engineering Science and Technology*, 2013, Vol. 8. pp 741-753.
125. G.K. Prasad, Beer Singh, R. Vijayaraghavan. Respiratory protection against chemical and biological warfare agents. *Defence Science Journal*, 2008, Vol. 58. pp 686-697.
126. I.K. Shah, P. Pre, B.J. Alappat. Steam regeneration of adsorbents: an experimental and technical review. *Chemical Science Transactions*, 2013, Vol. 2. pp 1078-1088.
127. E. Okoniewska, J. Lach, M. Kacprzak, E. Neczaj. The trial of regeneration of used impregnated activated carbons after manganese sorption. *Desalination*, 2008, Vol. 223. pp 256–263.
128. K.Y. Foo, B.H. Hameed. A cost effective method for regeneration of durian shell and jackfruit peel activated carbons by microwave irradiation. *Chemical engineering journal*, 2012, Vol. 193-194. pp 404-409.
129. B.M. Van Vliet. The regeneration of activated carbon. *Journal Of The South African Institute Of Mining And Metallurgy*, 1991, Vol. 91. pp 159-167.
130. M. Sheintuch, Y.I. Matatov-Meytal. Comparison of catalytic processes with other regeneration methods of activated carbon. *Catalysis Today*, 1999, Vol. 53. pp 73-80.
131. M. El Gamal, H.A. Mousa, M.H. El-Naas, R. Zacharia, S. Judd. Bio-regeneration of activated carbon: a comprehensive review. *Separation and Purification Technology*, 2018, Vol. 31. pp 345-359.
132. S. Román, B. Ledesma, J.F. González, A. Al-Kassir, G. Engo, A. Álvarez-Murillo. Two stage thermal regeneration of exhausted activated carbons. Steam gasification of effluents. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2013, Vol. 103. pp 201–206.
133. X. Han, H. Lin, Y. Zheng. Understanding capacity loss of activated carbons in the adsorption and regeneration process for denitrogenation and desulfurization of diesel fuels. *Separation and Purification Technology*, 2014, Vol. 133. pp 194-203.
134. A. Anfruns, M. A. Montes-Morán, R. Gonzalez-Olmos, M. J. Martin. H₂O₂-based oxidation processes for the regeneration of activated carbons saturated with volatile organic compounds of different polarity. *Chemosphere*, 2013, Vol. 91. 48–54.
135. Occupational Health. Fatality following exposure to hydrogen sulfide. *WUy Eputeai. Rec*, 1986.
136. Association paritaire pour la santé et la sécurité du travail. *Le sulfure d'hydrogène (H₂S) fait encore du ravage*. 2005.
137. Bruxelles Environnement – Observatoire des Données de l'Environnement. *Le dioxyde de soufre: des premières mesures à l'établissement du réseau et de la législation actuels*. 2011.

138. Rupture du flexible d'une citerne mobile d'ammoniac agricole 12/05/1969. Les Grandes Armoises (08) France. Ministère chargé du développement durable – DGPR / SRT / BARPI, 2011.
139. M.B. Cook. Guidance to protect POTW workers from toxic and reactive gases and vapors. United States: Environmental Protection Agency, 1992.
140. N. Bonnard, T. Clavel, M. Falcy, A. Hesbert, D. Jargot, M. Reynier, S. Robert, O. Schneider. Sulfure d'hydrogène. Fiche toxicologique n°32. Institut national de recherche et de sécurité, 2014.
141. E. Lim, O. Mbowe, A.S.W. Lee, J. Davis. Effect of environmental exposure to hydrogen sulfide on central nervous system and respiratory function: a systematic review of human studies. *International Journal of Occupational and Environmental Health*, 2016, Vol. 22. pp 80-90.
142. A.L. Kohl, R.B. Nielsen. *Gas Purification* 5th ed. Gulf Publishing Company, 1997.
143. N. Bonnard, M.-T. Brondeau, T. Clavel, M. Falcy, A. Hesbert, D. Jargot, O. Schneider. Dioxyde de soufre. Fiche toxicologique 41. Institut national de recherche et de sécurité, 2006.
144. Toxicology, National Research Council (US) Committee on. Emergency and continuous exposure limits for selected airborne contaminants. Volume 2. National Academy of Sciences, 1984.
145. L.M. Le Leuch, T.J. Badosz. The role of water and surface acidity on the reactive adsorption of ammonia on modified activated carbons. *Carbon*, 2007, Vol. 46. pp 568–578.
146. T.J. Badosz, C. Petit. On the reactive adsorption of ammonia on activated carbons modified by impregnation with inorganic compounds. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2009, Vol. 338. pp 329–345.
147. D. Jargot, F. Marc, F. Pillière et S. Robert. Ammoniac et solutions aqueuses, Fiche toxicologique n°16. Institut national de recherche et de sécurité, 2018.
148. The fertilizer institute. health effects of ammonia, 2010.
149. D.A. Giannakoudakis, T.J. Badosz. Detoxification of chemical warfare agents: from WWI to multifunctional nanocomposite. Springer International Publishing, 2018.
150. L. Szinicz History of chemical and biological warfare agents. *Toxicology*, 2005, Vol. 214. pp 167-181.
151. B. Friedrich, D. Hoffmann, J. Renn, F. Schmaltz, M. Wolf. One hundred years of chemical warfare: research, deployment, consequences. Springer, 2017.
152. J. Chan, R. Yeung, S. Tang. An overview of chemical warfare agents. *Hong Kong Journal of Emergency Medicine*, 2002, Vol. 9. pp 201-205.
153. J.M. Philippe. Toxiques chimiques : identification clinique. Collège Aquitain de Médecine d'Urgence, 2014.
154. R. Ramaseshan, S. Sundarajan, Y. Liu, R. Barhate, N.L. Lala, S. Ramakrishna Functionalized polymer nanofibremembranes for protection from chemical warfare stimulants. *Nanotechnology*, 2006, Vol. 17. pp 2947–2953.
155. J.A. Romano Jr, B.J. Lukey, H. Salem. Chemical warfare agents: Chemistry, Pharmacology, Toxicology, and Therapeutics. Taylor & Francis Group, 2007.

156. D.A. Giannakoudakisa, M. Barczakb, M. Florenta, T.J. Bandosz. Analysis of interactions of mustard gas surrogate vapors with porous carbon textiles. *Chemical Engineering Journal*, 2019, Vol. 362. pp 758-766.
157. Mansurov Z.A., Lodewyckx P., Velasco L.F., Azat S., Kerimkulova A.R. Modified sorbents based on walnut shell for sorption of toxic gases. *Mat. Today: Proceed.* 2021.
158. Y.C. Chung, L.C. Wu. Replacement of hazardous chromium impregnating agent from silver/copper/ chromium-impregnated active carbon using triethylenediamine to remove hydrogen sulfide, trichloromethane, ammonia, and sulfur dioxide. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 2009, Vol. 59. pp 258-265
159. A. Bagreev, T.J. Bandosz. A Role of Sodium Hydroxide in the Process of Hydrogen Sulfide Adsorption/Oxidation on Caustic-Impregnated Activated Carbons. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2002, Vol. 41. pp 672-679.
160. H.b. Fang, J.T. Zhao, Y.T. Fang, J.J. Huang, Y. Wang. Selective oxidation of hydrogen sulfide to sulfur over activated carbon-supported metal oxides. *Fuel*, 2013, Vol. 108. pp 143-148.
161. A.A. Lizziol, J.A. De Barr. The mechamsm of SO₂, removal by carbon. *Energy & Fuels*, 1997, Vol. 11. pp 284-291.
162. H.H. Tseng, M.Y. Wey. Study of SO₂ adsorption and thermal regeneration over activated carbon-supported copper oxide catalysts. *Carbon*, 2004, Vol. 42. pp 2269-2278.
163. C. Wu, M. Song, B. Jin, Y. Wu, Z. Zhong, Y. Huang. Adsorption of sulfur dioxide using nickel oxide/carbon adsorbents produced by one-step pyrolysis method. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2013, Vol. 99. pp 137-142.
164. J.A. Rossin, R.W. Morrison. The effects of molybdenum on stabilizing the performance of an experimental copper/zinc impregnated activated carbon. *Carbon*, 1993, Vol. 31. pp 657-659.
165. R.N. Nickolov, D.R. Mehandjiev. Comparative study on removal efficiency of impregnated carbons for hydrogen cyanide vapors in air depending on their phase composition and porous textures. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, Vol. 273. pp 87-94.
166. J.A. Rossin, R.W. Morrison. Spectroscopic analysis and performance of an experimental copper/zinc impregnated, activated carbon. *Carbon*, 1991, Vol. 29. pp 887-892.
167. G. Naja, B. Volesky. Behavior of the mass transfer zone in a biosorption column. *Environmental Science & Technology*, 2006, Vol. 40(12). pp 3996-4003.
168. G.O. Wood. Estimating service lives of air-purifying respirator cartridges for reactive gas removal. *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*, 2005, Vol. 2. pp 414-423.
169. L. Tang, L. Li, R. Chen, C. Wang, W. Ma, X. Ma. Adsorption of acetone and isopropanol on organic acid modified activated carbons. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2016, Vol. 4. pp 2045-2051.
170. G.O. Wood. D-R plots and typical parameters for several OV and multigas cartridges and canisters. *The International Society for Respiratory Protection*, 2009, Vol. 26. pp 71-81.

171. A. Wheller, A.J. Robell. Performance of fixed-bed catalytic reactors with poison in the feed. *Journal Of Catalysis*, 1969, Vol. 13. pp 299-305.
172. E. Barea, C. Montoro, Jorge A. R. Navarro. Toxic gas removal – metal-organic frameworks for the capture and degradation of toxic gases and vapours. *Chem. Soc. Rev.*, 2014, 43, 5419.
173. A. Khazraei Vizhemehr, F. Haghghat, C.S. Lee. Gas-phase filters breakthrough models at low concentration – Effect of relative humidity. *Building and Environment*, 2014, Vol. 75. pp 1-10.
174. H. Abiko, M. Furuse, T. Takano. Estimation of organic vapor breakthrough in humidified/activated carbon beds: application of Wheeler-Jonas Equation, NIOSH multi vapor and rbt (relative breakthrough time). *Journal of Occupational Health*, 2016, Vol. 58. pp 570-581.
175. G. Grévillet, S. Marsteau, C. Vallières. A comparison of the Wheeler-Jonas model and the linear driving force at constant-pattern model for the prediction of the service time of activated carbon cartridges. *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*, 2011, Vol. 8. pp 279-288.
176. G.K. Prasad, T.H. Mahato, K. Ganesan, B. Singh. Breakthrough behavior of sulphur mustard vapor on activated carbon. *Journal of scientific and industrial research*, 2007, Vol. 66. pp 582-585.
177. G. O. Wood. Activated carbon adsorption capacities for vapors. *Carbon*, 1992, Vol. 30 . pp 593-599.
178. P. Lodewyckx, E.F. Vansant. Influence of humidity on adsorption capacity from the wheeler-jonas model for prediction of breakthrough times of water immiscible organic vapors on activated carbon beds. *American industrial hygiene association journal*, 1999, Vol. 600. pp 612-617.
179. P. Lodewyckx, G.O. Wood, S.K. Ryu. The Wheeler-Jonas equation: a versatile tool for the prediction of carbon bed breakthrough times. *Carbon*, 2002, Vol. 42. pp 1351-1355.
180. F. Janvier, L. Tuduri, D. Cossement, D. Drolet, J. Lara. Micropore characterization of activated carbons of respirator cartridges with argon, carbon dioxide, and organic vapors of different vapor pressures. *Carbon*, 2015, Vol. 94. pp 781-791.
181. N. Vahdat. Theoretical study of the performance of activated carbon in the presence of binary vapor mixtures. *Carbon*, 1997, Vol. 35. pp 1545-1557.
182. G.O. Wood. A review of the effects of cop vapors on adsorption rate coefficients of organic vapors adsorbed onto activated carbon from flowing gases. *Carbon*, 2002, Vol. 40. pp 685-694.
183. K. Munusamy, R. S. Somania, H. C. Bajaj. Breakthrough adsorption studies of mixed gases on mango (*Mangifera Indica L.*) seed shell derived activated carbon extrudes. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2015, Vol. 3. pp 2750-2759.
184. L. Yanxu, C. Jiangyao, S. Yinghuang. Adsorption of multicomponent volatile organic compounds on semi-coke. *Carbon*, 2008, Vol. 46. pp 858-863.
185. N. Vahdat, P.M. Swearingen, J. Johnson. Adsorption prediction of binary mixtures on adsorbents used in respirator cartridges and air-sampling monitors. *American Industrial Hygiene Association Journal*, 1994, Vol. 55. pp 909-917.

186. M.A. Lillo-Ródenas, A.J. Fletcher, K.M. Thomas, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano. Competitive adsorption of a benzene-toluene mixture on activated carbons at low concentration. *Carbon*, 2006, Vol. 44. pp 1455-1463.
187. K. Nieszporek. Theoretical studies on mixed-gas adsorption equilibria and accompanying enthalpic effects by using rectangular adsorption energy distribution function. *Applied Surface Science*, 2004, Vol. 228. pp 334-345.
188. G.O. Wood, J.L. Snyder. Estimating service lives of organic vapor cartridges III: multiple vapors at all humidities. *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*, 2007, Vol. 4. pp 363-374.
189. L.B. Adams, C.R. Hall, R.J. Holmes, R.A. Newton. An examination of how exposure to humid air can result in changes in the adsorption properties of activated carbons. *Carbon*, 1988, Vol. 26. pp 451-459.
190. S.S. Barton, M.J.B. Evans, S. Liang, J.A.F. Macdonald. The influence of surface modification of BPL carbons on aging. *Carbon*, 1996, Vol. 34. pp 975-982.
191. S. Tazibet, P. Lodewyckx and Y. Boucheffa. The influence of the cooling down step in the heat treatment on the stability of activated carbons hydrophobicity. *Adsorption*, 2014, Vol. 20. pp 545-553.
192. C.R. Hall, R.J. Holmes. The preparation and properties of some chlorinated activated carbons, part II. further observations. *Carbon*, 1993, Vol. 31. pp 881-886.
193. J.L. Hammarstrom, A. Sacco Jr. Investigation of deactivation mechanisms of ASC Whetlerite charcoal. *Journal of catalysis*, 1988, Vol. 112. pp 267-281.
194. J. Rossin, E. Petersen, D. Tevault. Effects of environmental weathering on the properties of asc whetlerite. *Carbon*, 1991, Vol. 29. pp 197-205.
195. P. Ehrburger, J.M. Henlin, J. Lahaye. Aging of cupric oxide supported on activated carbon. *Journal of catalysis*, 1986, Vol. 100. pp 429-436.
196. P. Ehrburger, J. Lahaye, P. Dziedzic, R. Fangeat. Effect of aging on the behavior of copper-chromium compounds supported on activated carbon. *Carbon*, 1991, Vol. 29. pp 297-303.
197. S. Tazibet, Y. Boucheffa, P. Lodewyckx, L.F. Velasco, Y. Boutillara. Evidence for the effect of the cooling down step on activated carbon adsorption properties. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2016, Vol. 221. pp 67-75.
198. M. Thommes. Physical adsorption characterization of nanoporous materials. *Chemie Ingenieur Technik*, 2010, Vol. 82. pp 1059-1073.
199. X. Cui, R. M. Bustin, G. Dipple. Selective transport of CO₂, CH₄, and N₂ in coals: insights from modeling of experimental gas adsorption data. *Fuel*, 2004, Vol. 83. pp 293-303.
200. P. Lodewyckx, E. Raymundo-Pinero, M. Vaclavikova, I. Berezovska, M. Thommes, F. Béguin, G. Dobos. Suggested improvements in the parameters used for describing the low relative pressure region of the water vapour isotherms of activated carbons. *Carbon*, 2013, Vol. 60. pp 556-558.
201. M. Thommes, J. Morell, K.A. Cychosz, M. Froba. Combining nitrogen, argon, and water adsorption for advanced characterization of ordered mesoporous carbons (CMKs) and periodic mesoporous organosilicas (PMOs). *Langmuir*, 2013, Vol. 29. pp 14893-14902.
202. L.F. Velasco, D. Snoeck, A. Mignon, L. Misseuw, C.O. Ania, S. Van Vlierbergh, P. Dubrue, N. De Belie, P. Lodewyckx. Role of the surface chemistry

of the adsorbent on the initialization step of the water sorption process. *Carbon*, 2016, Vol. 106. pp 284-288.

203. K.E. Collins, A.B. Dimiras, V.R. De Camargo, C.H. Collins. Use of kinetic H₂O-adsorption isotherms for the determination of specific surface areas of fully hydroxylated mesoporous silicas. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2006, Vol. 89. pp 246-250.

204. L. Verhoeven, P. Lodewyckx. Comparison of Dubinin-Radushkevich micropore volumes obtained from N₂, CO₂ and H₂O adsorption isotherms. in AC Society (Ed) *Carbon*, American Carbon Society, Lexington, 2001.

205. P.T. Williams, A.R. Reed. Development of activated carbon pore structure via physical and chemical activation of biomass fibre waste. *Biomass and Bioenergy*, 2006, Vol. 30. pp 144-152.

206. G.S. Szymański, Z. Karpinski, S. Biniak, A. Swiatkowski. The effect of the gradual thermal decomposition of surface oxygen species on the chemical and catalytic properties of oxidized activated carbon. *Carbon*, 2002, Vol. 40. pp 2627-2639.

207. J.F. Vivo-Vilches, E. Bailón-García, A.F. Pérez-Cadenas, F. Carrasco-Marín, F.J. Maldonado-Hódar. Tailoring activated carbons for the development of specific adsorbents of gasoline vapors. *Journal of hazardous materials*, 2013, Vol. 263. pp 533-540.

208. S. Azat, Rosa Busquets, V.V. Pavlenko, A.R. Kerimkulova, L.D. Raymond, Whitby, Z.A. Mansurov Applications of activated carbon sorbents based on greek walnut. *Appl. Mech. Mat.* 2014. Vol. 467, P. 49-51.

209. P. Lodewyckx, P. E. F. Vansant. Estimating the overall mass transfer coefficient k_v of the Wheeler-Jonas equation: a new and simple model. *American Industrial Hygiene Association*, 2000, Vol. 61. pp 501-205.

210. N.K. Tripathi, V.V. Singh, M. Sathe, V.B. Thakare, B. Singh. Activated carbon fabric: An adsorbent material for chemical protective clothing, *Def. Sci. J.* 68 (2018) 83-90.

211. F. Cataldo, Surface interaction and desorption of trimethylphosphate from ozonized activated carbon fabric, Fullerenes, Nanotub. *Carbon Nanostructures*. 26 (2018) 379-388.

212. Y. Liu, C.T. Buru, A.J. Howarth, J.J. Mahle, J.H. Buchanan, J.B. DeCoste, J.T. Hupp, O.K. Farha, Efficient and selective oxidation of sulfur mustard using singlet oxygen generated by a pyrene-based metal-organic framework, *J. Mater. Chem. A*. 4 (2016) 13809-13813.

213. D.T. Lee, J. Zhao, G.W. Peterson, G.N. Parsons, Catalytic “MOF-Cloth” formed via directed supramolecular assembly of UiO-66-NH₂ crystals on atomic layer deposition-coated textiles for rapid degradation of chemical warfare agent simulants, *Chem. Mater.* 29 (2017) 4894-4903.

214. C.T. Buru, M.B. Majewski, A.J. Howarth, R.H. Lavroff, C.W. Kung, A.W. Peters, S. Goswami, O.K. Farha, Improving the efficiency of mustard gas simulant detoxification by tuning the singlet oxygen quantum yield in metal-organic frameworks and their corresponding thin films, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 10 (2018) 23802-23806.

215. Y. Liu, X. Du, J. Wang, Y. Yin, B. Wang, S. Zhao, N. Li, C. Li, High efficient detoxification of mustard gas surrogate based on nanofibrous fabric, *J. Hazard. Mater.* 347 (2018) 25-30.
216. D.A. Giannakoudakis, F. Pearsall, M. Florent, J. Lombardi, S. O'Brien, T.J. Bandosz, Barium titanate perovskite nanoparticles as a photoreactive medium for chemical warfare agent detoxification, *J. Colloid Interface Sci.* 531 (2018) 233-244.
217. D.A. Giannakoudakis, M. Florent, R. Wallace, J. Secor, C. Karwacki, T.J. Bandosz, Zinc peroxide nanoparticles: surface, chemical and optical properties and the effect of thermal treatment on the detoxification of mustard gas, *Appl. Catal. B Environ.* 226 (2018) 429-440.
218. J.K. Mitchell, J.A. Arcibar-Orozco, T.J. Bandosz, Reactive removal of 2-chloroethyl ethyl sulfide vapors under visible light irradiation by cerium oxide modified highly porous zirconium (hydr) oxide, *Appl. Surf. Sci.* 390 (2016) 735-743.
219. D.J. Babu, D. Puthusseri, F.G. Köhl, Sh. Okeil, M. Bruns, M. Hampe, J.J. Schneider. SO₂ gas adsorption on carbon nanomaterials: a comparative study. *Beilstein J. Nanotechnol.* 2018, 9, 1782-1792.
220. B. Liu, J. Gu and J. Zhou. High surface area rice husk-based activated carbon prepared by chemical activation with ZnCl₂-CuCl₂ composite activator. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 2015, Vol. 35. pp 133-140.
221. (ISO), International Organization for Standardization. Quality assurance requirements for measuring equipments: Part 1. Metrological Confirmation System for measuring Equipment (ISO 10012-1). Geneva, Switzerland, 1992.
222. K.D. Henning, S. Schlifer. Impregnated activated carbon for environmental protection. *Gas Separation & Purification*, 1993, Vol. 7. pp 235-240.
223. C.Y. Tsai, C.H. Chiu, M.W. Chuang, H.C. His. Influences of copper(II) chloride impregnation on activated carbon for low-concentration elemental mercury adsorption from simulated coal combustion flue gas. *Aerosol and Air Quality Research*, 2017, Vol. 17. pp 1637-1648.
224. T. Pagketanang, P. Wongwicha, M. Thabuot. Characteristics of activated carbon produced from rubber seed shell by using different methods of chemical activation with KOH. *Applied Mechanics and Materials*, 2015, Vol. 781. pp 659-662.
225. U.I. Gaya, E. Otene, A.H. Abdullah. Adsorption of aqueous Cd(II) and Pb(II) on activated carbon nanopores prepared by chemical activation of doum palm shell.: *Springerplus*, 2015, Vol. 4. pp 1-18.
226. F.C. Wu, R.L. Tseng. Preparation of highly porous carbon from fir wood by KOH etching and CO₂ gasification for adsorption of dyes and phenols from water. *Journal of colloid and interface science*, 2006, Vol. 294. pp 21-30.
227. Z. Hu, M.P. Srinivasan. Mesoporous high-surface-area activated carbon. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2001, Vol. 43. pp 267-275.
228. A.J. Fletcher, Y. Uygur and K.M. Thomas. Role of surface functional groups in the adsorption kinetics of water vapor on microporous activated carbons. *Journal of Physical Chemistry C*, 2007, Vol. 111. pp 8349-8359.
229. Committee, CEN – European Normalization. European Norm EN 14387. Respiratory Protective devices – Gas filters and combined filters – Requirements, testing, marking. 2004.

230. Y. Guo, Y. Li, T. Zhu, M. Ye. Investigation of SO₂ and NO adsorption species on activated carbon and the mechanism of NO promotion effect on SO₂. *Fuel*, 2015, Vol. 143. pp 536-542.
231. S. Bashkova, A. Bagreev, D. C. Locke, T. J. Bandosz. Adsorption of SO₂ on sewage sludge-derived materials. *Environmental Sciences Technology*, 2001, Vol. 35. pp 3263-3269.
232. M. Balsamo, S. Cimino, G. de Falco, A. Erto, L. Lisi. ZnO-CuO supported on activated carbon for H₂S removal at room temperature. *Chemical Engineering Journal*, 2016, Vol. 304. pp 399-407.
233. G. de Falco, F. Montagnaro, M. Balsamo, A. Erto, F.A. Deorsola, L. Lisi, S. Cimino Synergic effect of Zn and Cu oxides dispersed on activated carbon during reactive adsorption of H₂S at room temperature. *Microporous and mesoporous Materials*, 2018, Vol. 257. pp 135-146.
234. C.C. Huang, C.H. Chen, S.M. Chu. Effect of moisture on H₂S adsorption by copper impregnated activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, 2006. pp 866-873.
235. W. Feng, S. Kwon, E. Borguet, R. Vidic. Adsorption of Hydrogen sulfide onto activated carbon fibers: effect of pore structure and surface chemistry. *Environ. Sci. Technol.*, 2005, Vol. 39. pp 9744-9749.
236. F. Janvier, L. Tuduri, D. Cossement, D. Drolet, J. Lara. Systematic evaluation of the adsorption of organic vapors onto a miniaturized cartridge device using breakthrough tests in parallel experiment with a full size respirator cartridge. *Adsorption Science & Technology*, 2016, Vol. 34. pp 287-306.
237. A.R. Kerimkulova, S. Azat, L. Velasco, Z.A. Mansurov, P. Lodewyckx, M.I. Tulepov, M.R. Kerimkulova, I. Berezovskaya, A. Imangazy. Granular rice husk-based sorbents for sorption of vapors of organic and inorganic matters. *J. Chem. Technol. Metall.*, 2019. Vol. 54. No 3, P. 578-584.
238. Z.A. Mansurov, J.M. Jandosov, A.R. Kerimkulova, S. Azat, A.A. Zhubanova, I.E. Digel, A.S. Kistaubaeva Nanostructured Carbon Materials for Biomedical Use. *Eurasian Chem. Tech. J.* 2013. Vol. 15, No. 3. P. 209-217.
239. Y. Boutillara et al. In-situ copper impregnation by chemical activation with CuCl₂ and its application to SO₂ and H₂S capture by activated carbons. *Chemical Engineering Journal*, 2019. Vol. 372, P. 631-637.
240. A. Gomez-Cortes, G. Diaz, R. Zanella, H. Ramirez. Au-Ir/TiO₂ prepared by deposition precipitation with urea: improved activity and stability in CO oxidation. *The journal of physical chemistry*, 2009, Vol. 113. pp 9710-9720.

Содержание

Предисловие	3
Введение	6
Глава 1. Адсорбционные явления	11
1.1. Определения	11
1.1.1. Физическая адсорбция	12
1.1.2. Химическая адсорбция	13
1.2. Адсорбенты	14
1.2.1. Цеолиты	15
1.2.2. Силикагель	16
1.2.3. Активированный глинозем	17
1.2.4. Металлоорганические каркасы (MOFs)	17
1.3. Теплота адсорбции	18
1.4. Изотермы адсорбции-десорбции	19
1.4.1. Классификация изотерм физической адсорбции	20
1.4.2. Адсорбционный гистерезис	22
1.4.2.1. Классификация петель гистерезиса	23
1.4.3. Капиллярная конденсация	24
1.5. Моделирование адсорбции	25
1.5.1. Адсорбция чистого компонента	25
1.5.1.1. Уравнение Ленгмюра	25
1.5.1.2. Уравнение Брунауэра-Эмметта-Теллера (BET)	27
1.5.1.2.1. Метод одной точки	30
1.5.1.3. Уравнение Дубинина-Радушкевича (DR)	31
1.5.2. Многокомпонентная адсорбция	33
1.5.2.1. Теория идеального адсорбированного раствора (ТИАР)	35
1.5.2.2. Теория реальных адсорбционных растворов (ТРАР)	37
1.6. Заключение	39
Глава 2. Активированные угли	40
2.1. Введение	40
2.2. Физико-химические свойства активированных углей	42
2.2.1. Внутренняя структура активированных углей	42
2.2.2. Физические свойства	43
2.2.3. Химические свойства	45
2.3. Производство активированных углей	47
2.3.1. Влияние прекурсора	49
2.3.2. Влияние активирующего агента	50
2.3.3. Влияние температуры карбонизации	52
2.4. Модификация активированных углей	52
2.4.1. Модификации функциональных групп	53

2.4.1.1	Окислительные обработки	53
2.4.1.2	Восстановительные процедуры	55
2.4.1.3	Другие гетероатомы	56
2.4.2.	Пропитка	57
2.5.	Регенерация	60
2.5.1.	Термическая регенерация	61
2.5.2.	Химическая регенерация	62
2.5.3.	Другие методы	63
2.6.	Заключение	64
Глава 3.	Защита от химических токсичных веществ	66
3.1.	Введение	66
3.2.	Тип токсических веществ	67
3.2.1.	Промышленные токсичные газы	67
3.2.1.1	Сульфид водорода H ₂ S	68
3.2.1.2	Диоксид серы SO ₂	69
3.2.1.3	Аммиак NH ₃	70
3.2.2.	Химические боевые отравляющие вещества (БОВ)	71
3.2.2.1	Классификация боевых отравляющих веществ (БОВ)	72
3.2.2.1.1	Раздражающие и инкапацирующие агенты	72
3.2.2.1.2	Везикулянт или средства от волдырей	73
3.2.2.1.3	Средства, повреждающие легкие (удушающие средства)	73
3.2.2.1.4	Агенты крови	74
3.2.2.1.5	Нервно-паралитические вещества	74
3.3.	Защита от химических отравляющих веществ	75
3.3.1.	Коллективная защита	75
3.3.2.	Индивидуальная защита	76
3.3.2.1	Защита тела (кожи)	76
3.3.2.2	Защита органов дыхания	78
3.4.	Как работает фильтр противогАЗа?	79
3.5.	Срок службы угольного фильтра (испытания на прокок)	85
3.6.	Заключение	94
Глава 4	Исследование старения и стабильности активированного угля	95
4.1.	Введение	95
4.2.	Выбор материалов	96
4.2.1.	Промышленные углероды	96
4.2.2.	Приготовление самодельного углерода	97
4.3.	Старение и определение характеристик материалов	98
4.3.1.	Старение при T=40°C, относительная влажность RH=80%	98
4.3.1.1	Характеристика образцов	98
4.3.1.2	Результаты и обсуждение	99
4.3.1.2.1	Изотермы адсорбции-десорбции N ₂ и CO ₂	99
4.3.1.2.2	SEM/EDX анализы ACF	103
4.3.1.2.3	Изотермы адсорбции-десорбции воды	106

4.3.1.2.4 Термогравиметрический анализ-----	110
4.3.2. Влияние температуры и влияние влажности -----	112
4.4. Заключение -----	114
Глава 5 Адсорбция бинарных органических смесей на активированных углях -----	116
5.1. Введение -----	116
5.2. Экспериментальные условия и материалы-----	117
5.3. Моделирование времени проскока более летучего соединения А -----	121
5.4. Анализ взаимодействия паров горчичного газа с пористыми углеродными тканями -----	128
5.5. Адсорбция 2-хлорэтилэтилсульфида/реактивная адсорбция. Анализ свободного пространства и экстрактов с помощью ГХ-МС -----	132
5.6. Адсорбция газа SO ₂ на углеродных наноматериалах: сравнительное исследование -----	139
5.7. Заключение -----	144
Глава 6 Пропитка активированного угля и испытания на проскок ---	147
6.1. Введение -----	147
6.2. <i>In situ</i> пропитка меди на активированном угле -----	148
6.2.1. <i>In situ</i> пропитка [Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O] -----	148
6.2.1.1. Измерения адсорбции-десорбции N ₂ -----	149
6.2.1.2. Определение количества пропитанной меди с помощью индуктивно связанной плазмы (ICP)-----	150
6.2.1.3. Испытания на проскок SO ₂ -----	151
6.2.2. <i>In situ</i> пропитка [CuCl ₂ ·2H ₂ O] -----	153
6.2.2.1. Характеристика сорбции N ₂ , CO ₂ для АУ1 (AC1) и АУ2 (AC2)-----	155
6.2.2.2. Изотермы адсорбции-десорбции воды -----	157
6.2.2.3. Характеристика химии поверхности АУ1 (AC1) и АУ1 (AC2) с помощью титрования по Боэму -----	158
6.2.2.4. SEM/EDX и XRD рентгеновская характеристика -----	159
6.2.2.5. Испытания на проскок SO ₂ и H ₂ S -----	160
6.2.2.6. Термогравиметрические анализы -----	163
6.3. После пропитки медью и молибденом -----	166
6.3.1. Процесс пропитки и время проскока -----	166
6.3.2. Характеристика пропитанных образцов -----	173
6.3.2.1. Изотермы сорбции N ₂ и CO ₂ -----	173
6.3.2.2. Изотермы адсорбции-десорбции воды -----	174
6.3.2.3. Определение количества загруженных металлов (Cu, Mo и Zn) методом ICP-----	176

6.3.2.4 Термогравиметрические анализы-----	177
6.4 Модифицированные углеродные сорбенты на основе скорлупы грецкого ореха-----	180
6.5. Заключение -----	194
Общие выводы -----	196
Список условных обозначений и сокращений -----	202
Список использованных источников-----	203

Научное издание

З.А. Мансуров, Е.О. Досжанов, Р. Lodewyckx,
L.F. Velasco, Y. Boutillara, С. Азат

**СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ
МАТЕРИАЛОВ
ДЛЯ ОЧИСТКИ
ОТ ТОКСИЧНЫХ ГАЗОВ**

Монография

Подписано в печать 21.09.2022.

Формат 60x84/16.

13,9 усл. п.л. Тираж 500 экз.

ТОО "Издательство Дарын"
г. Алматы, ул. Жамбыла 114/85,
БЦ Бизнес-Сити, Литер Д, 510 каб.
darynbaspa2022@mail.ru, +7 747 150 11 77