

The III d MILLENNIUM - THE NEW WORLD

INTERNATIONAL



XVIII

FORUM



Академия наук о Земле

**МЕЖДУНАРОДНЫЙ
ФОРУМ**

по проблемам науки, техники и
образования

23 - 26 Декабря 2014, Москва, Россия



Science Academy of Earth

**INTERNATIONAL
FORUM**

on problems of science, technology
and education

23 - 26 December 2014, Moscow, Russia

III ТЫСЯЧЕЛЕНИЕ - НОВЫЙ МИР

**Труды XVIII
МЕЖДУНАРОДНОГО ФОРУМА
ПО ПРОБЛЕМАМ НАУКИ, ТЕХНИКИ И ОБРАЗОВАНИЯ**

*Под редакцией
В.В. Вишневого*

**Москва
2014**

На физическом факультете на базе «НОЦ нанотехнологии» была создана химическая лаборатория в которой проводились первые исследования и получение первых опытных образцов преобразователей.

В следствии мобильности солнечных панелей они чаще используются в сфере туризма, там куда трудно вести ЛЭП, а также в автономных газораспределительных станциях. Кроме того, по всему миру строятся солнечные электростанции, на что выделяется порядка 28 млрд. долларов в год. Все чаще альтернативные источники энергии привлекают владельцев частных домов, муниципальных учреждений и предприятий что свидетельствует о большом спросе на такой вид продукции.

При успешной реализации нашего проекта, открывается перспектива сотрудничества с экологическими компаниями, а так же крупнейшими производителями автономной электротехники. Кроме того, планируется создание предприятия на базе ДГУ по производству солнечных панелей на основе данной технологии.

АКТИВИРОВАННЫЕ УГЛИ ИЗ УПЛОТНЕННОГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ И СОПОЛИМЕРОВ ФУРФУРОЛА.

Кишибаев К.К., Кабулов А.Т., Токпаев Р.Р., Атчабарова А.А., Ефремов С.А.—акад. КАН, Воропаева Н.Л., Нечипуренко С.В., Наурызбаев М.К.

398037, г. Литейк, ул. Агрономическая 12, кв.118. Воропаевой Н.Л. Центр физико-химических методов исследования и анализа Казахского национального университета имени аль-Фараби, bionanotex_1@mail.ru.

Введение.

В настоящее время растительные отходы перерабатывают различными способами для получения ценной продукции, в частности, механохимическим, получая строительные конструкции; химическим, получая искусственные ткани, бездымный порох, кино- и фотопленки, целлулоид, другие природные и искусственные полимеры, а также спирты, кислоты, растворители, канифоль, кормовые дрожжи, фурфурол, этиловый спирт, аминокислоты, витамины и другие вещества. В то же самое время растительные отходы являются перспективным ежегодно возобновляемым сырьем для получения новых сорбентов, обладающих иным комплексом параметров пористой структуры, которые обуславливают возможности их широкого применения. Из растительных отходов могут быть получены сорбенты, по своим свойствам близкие к тем, что получают из угля, торфа и отходов нефтепереработки [1].

Активированные угли (АУ) являются распространенным и широко применяющимся адсорбентом во многих отраслях. Они представляют собой углеродные тела с развитой пористой структурой и высокой удельной поверхностью, благодаря чему и обеспечиваются их высокие сорбционные свойства – способность поглощать вещества различной природы из жидкостей и га-

зов. Чем более развита пористая структура активированного угля, тем лучше его сорбционные свойства.[2].

Наряду с этим АУ позволяют решать широкий спектр технологических задач в горнодобывающей, перерабатывающей промышленности, а также в энергетике и сельском хозяйстве. Область применения адсорбционных технологий с использованием активных углей интенсивно развивается, что в значительной степени обусловлено тремя обстоятельствами: во-первых, АУ обеспечивают возможность получения в целом ряде производств продукции высокой чистоты, во-вторых, эти адсорбенты способствуют внедрению в производство многих технологий повышенной интенсивности и, в-третьих, они позволяют эффективно решать наиболее острые проблемы защиты биосферы от вредных выбросов.[3]

Существуют два типа процессов активации для производства активированного угля из углеродсодержащего материала: парогазовая активация и химическая активация. Парогазовая активация включает двухступенчатый процесс, то есть карбонизацию в инертной атмосфере, а затем активацию с использованием водяного пара, кислорода или углекислого газа в качестве активирующего агента [4]. При химической активации в качестве активирующих агентов используют такие реагенты как гидроксид калия, фосфорную кислоту и хлорид цинка, при этом карбонизация и активация происходят в одну стадию [5].

В нашей работе мы использовали парогазовую активацию, при этом карбонизацию проводили в инертной атмосфере аргона при 700-800 0С, а активацию - водяным паром при 800-850 0С. В качестве исходного сырья для получения активированных углей использовали скорлупу кокосов и фурфурол, получаемый из местных растительных сельскохозяйственных отходов Республики Казахстан. Следует отметить, что активированные угли на основе скорлупы кокосов широко представлены на мировом рынке и являются одним из стандартов высококачественного углеродного сорбента. Проводимые же нами исследования направлены на импортозамещение с ориентацией на местные сырьевые ресурсы Республики Казахстан в такой важной области как получение и применение активированных углей, имеющих важное значение в экономике и экологии каждой страны, что и определяет новизну данной работы.

Фурфурол получают при кипячении с серной кислотой различных растительных и сельскохозяйственных отходов (стебли подсолнечника, кукурузная кочерыжка, солома, отруби и др.). При этом происходит гидролиз гемицеллюлозы, полисахаридов клеточных стенок растений, и образующееся пентозансодержащее сырье под действием серной кислоты подвергается дегидратации, ведущей к образованию фурфурола [6]. При производстве фурфурола процессы гидролиза пентозанов и дегидратации пентоз осуществляют одновременно, без выделения пентозного гидролизата, что связано с воз-

можностью получения в совмещенном процессе более высокого выхода целевого продукта. [7].

Теоретически возможный выход фурфурола из пентозанов составляет 73%, а из пентоз - 64%. На практике выход фурфурола существенно ниже из-за превращений его в другие соединения (табл. 1).

Целью данной работы является получение АУ на основе сополимеров фурфурола, изучение физико-химических характеристик полученного сорбента, исследование структуры и морфологии полученного материала сканирующей электронной микроскопией, опреде-

Сырье	Содержание, масс. %		Средний выход фурфурола, масс. %	
	пентозанов	уроновых кислот	теоретический	практический
Стержни кукурузных початков	30–35	7,42	24	11
Шелуха:				
овес	32–35	?	25	11
семя хлопчатника	21–27	7,73	18	9
Лузга:				
семя подсолнечника	18–25	11,3	16	9
рис	17–20	4,39	15	8
Багасса	23–25		18	9
Древесина:				
береза	22–25	5,71	17	8
осина	16–20	7,96	13	7
дуб (одубина)	19–20	5,08	14	6

ление его элементного состава методом ИСП-МС. Все полученные результаты мы сравнивали с активированным углем на основе скорлупы кокосов.

Методика получения активированных углей на основе фурфурола. АУ сферической формы получали путем смешивания полиэфирной смолы с фурфуролом в кислой среде и диспергирования смеси в слое вязкой жидкости (машинное масло), при комнатной температуре, с обеспечением гелеобразования смеси. Полученный продукт подвергали в инертной атмосфере аргона при 700-800 °С, а активацию - водяным паром при 800-850 °С.[8].

Методика приготовления активированного угля на основе растительного сырья (скорлупы кокосов). Сорбенты на основе скорлупы кокоса готовили следующим образом: 1. Проводили дробление скорлупы кокоса с высевом фракции 1-2 мм. 2. Полученные фракции скорлупы кокоса подвергали термической обработке в инертной атмосфере аргона при температуре 700-800 °С. 3. Проводили активацию острым водяным паром при температуре 800-850 °С. 4. Осуществляли анализ полученного АУ.

Исследование удельной поверхности сорбентов методом Брунауэра-Эммета-Тейлора (БЭТ). По изменению теплопроводности газового потока, проходящего через трубку с измеряемым образцом, определяли количество азота, адсорбированного поверхностью сорбента из газовой смеси при охлаждении его жидким азотом и десорбированного при последующем разогревании образца до комнатной температуры. Изменяя концентрацию адсорбируемого газа (азота) в смеси, получали несколько значений адсорбции, соответствующих разным концентрациям азота. Далее строили изотерму адсорбции, и по площади пика вычисляли удельную поверхность образца.[9]

Испытание механической прочности на истирание в барабане. Прибор, предназначенный для определения механической прочности на истирание частиц углеродных сорбентов и потери при их истирании, состоит из барабана (нержавеющая сталь), оснащенного внутренним боковым отводом и крышкой. Барабан может быть установлен в 3 различных положениях: верхнее - для погрузки, нижнее - для разгрузки и горизонтальное - для работы. Барабан вращается двигателем с редуктором, который управляется по таймеру.

1) Берется исследуемый образец углеродного сорбента приблизительно в количестве 100 г. 2) Отсеивается исследуемый образец на сите № 20 с диаметром ячеек 0,5 мм. 3) Высушивается в термостате при 100 °С в течение 3 часов. 4) Затем охлаждается в эксикаторе. 5) Взвешивается количество 100 г (с точностью 0,01 г) углеродного сорбента и помещается в барабан. Крышка закрывается. 6) Затем барабан вращается в течение 30 минут со скоростью 60±5 оборотов в минуту. 7) После испытания образец вновь отсеивается на сите №20 с диаметром ячеек 0,5 мм, материал, оставшийся в решетке, взвешивается.

Потери при истирании определяются по соответствующим формулам (1,2):

$$Y\% = 100 (P_1 - P_2) / P_1, \quad (1)$$

$$ПР\% = P_1 / P_2 \times 100, \quad (2)$$

где - P_1 - начальная масса углеродного сорбента; P_2 - масса, оставшаяся в решетке.

Растровая электронная микроскопия (РЭМ). Исследование сорбентов также проводили на растровом электронном микроскопе Quanta 3D 200i Dualsystem (FEI Company) в «Национальной нанотехнологической

лаборатории открытого типа КазНУ им. аль-Фараби». Достоинство растровой электронной микроскопии заключается в получении наглядных «объемных» изображений в очень широком спектре увеличений.

Элементный анализ состава сорбентов проводили методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS) ICP MassSpectrometerVarian 820-MS. Для растворения подбирают подходящий растворитель, выбор которого облегчается, если имеются априорные данные о составе образца. Как известно, химически стойкие неорганические вещества могут быть растворены в соляной или плавиковой кислоте, а также в их смеси. Посуда для ввода жидких проб современных ИСП-МС выполнена из конструкционных материалов, устойчивых к воздействию агрессивных сред. Вещества органического происхождения могут быть подвергнуты термическому разложению (озолению) с последующим кислотным растворением.[10, 11]

Результаты и их обсуждение.

В табл. 2 представлены результаты физико-химических характеристик полученных активированных углей. Из полученных результатов видно, что наибольшей удельной поверхностью обладает АУ на основе скорлупы кокосов ($S_{уд}=1100 \text{ м}^2/\text{г}$) по сравнению с АУ на основе сополимеров фурфурола ($S_{уд}=653 \text{ м}^2/\text{г}$). Это объясняется различным соотношением микро- и мезопор у полученных сорбентов. Следует также отметить, что сорбент на основе сополимеров фурфурола имеет меньшее процентное содержание золы и обладает более высокой механической прочностью по сравнению с сорбентом на основе скорлупы кокосов. Важно то, что механическая прочность этих АУ имеет большое значение для реактивации и возвращения их в технологический процесс.

Табл. 2. Физико-химические характеристики АУ на основе скорлупы кокосов и сополимеров фурфурола.

Показатель	Сорбент на основе сополимеров фурфурола	Сорбент на основе скорлупы кокосов
Исходное сырье	Фурфурол	Скорлупа кокосов
Удельная поверхность - $\text{м}^2/\text{г}$	653	1100
Содержание золы - %	0,3	2,5
Прочность на истирание - %	98	92
Объем микропор - $\text{см}^3/\text{г}$	0,26	0,36
Объем мезопор - $\text{см}^3/\text{г}$	0,50	0,20

Полученные нами активированные угли по новым режимам и на основе отечественного сырья Казахстана по своим основным технологическим характеристикам находятся на уровне или лучше аналогичных сорбентов, производимых ведущими зарубежными компаниями и фирмами. Так, АУ на основе сополимеров фурфурола марки ФАС-3 производства ЭНПО «Неорганика» (Россия) имеет объем микропор 0,40 $\text{см}^3/\text{г}$; прочность -92%; содержание золы -2%, а АУ на основе скорлупы кокоса марки GSN 830 производства компании Norit (Нидерланды) имеет объем микропор 0,35 $\text{см}^3/\text{г}$; прочность -95%; содержание золы -3%.

На рис. 1 представлены изотермы адсорбции АУ на основе сополимеров фурфурола и на основе скорлупы кокосов. Из полученных изотерм адсорбции видно, что активированный уголь на основе сополимеров фурфурола (рис. 1 а) характеризуется пористой структурой с преимущественным развитием мезопор (2-50 нм).

Изотерма адсорбции активированного угля на основе скорлупы кокосов (рис. 1 б) характеризуется преимущественным развитием микропор (0,8-1,0 нм).

На рис. 2 представлены результаты электронно-микроскопического исследования полученных АУ

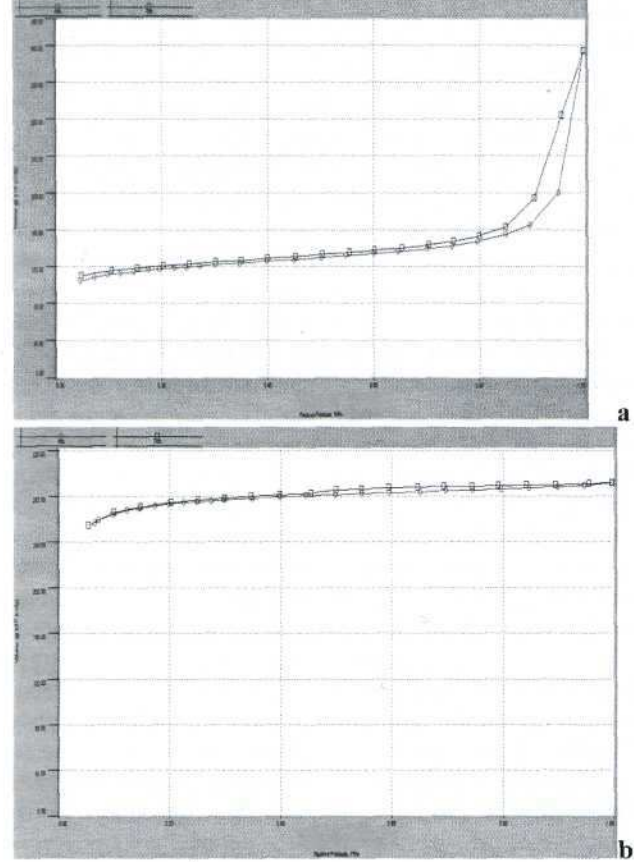


Рис.1 Изотермы адсорбции активированных углей: а) на основе сополимеров фурфуrolа; б) на основе скорлупы кокосов.

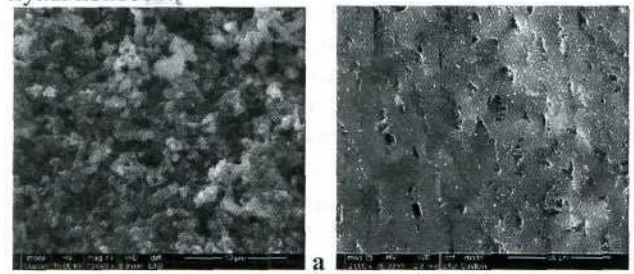


Рис.2 Микроснимки АУ: а) сорбент на основе сополимеров фурфуrolа, б) сорбент на основе скорлупы кокосов.

Микроснимок сорбента на основе сополимеров фурфуrolа (рис. 2а) показывает, что его поверхность имеет ячеистую структуру с большим количеством пор и каналов на поверхности, размер которых варьируется в пределах от 20 нм до 2 мкм. Из микроснимка сорбента на основе скорлупы кокосов (рисунок 2б) видно, что его поверхность имеет трещиновидную структуру с большим количеством тонких пор. Размер пор варьируется в пределах от 2 до 10 нм. В табл. 3 представлены результаты элементного состава полученных сорбентов.

Содержание элементов	Сорбент на основе сополимеров фурфуrolа	Сорбент на основе скорлупы кокосов
С (%)	84,490	95,350
S (%)	0,680	0,327
Li (мг/кг)	0,129	0,131
B (мг/кг)	1,406	10,396
Na (мг/кг)	49,333	531,188
Mg (мг/кг)	18,483	271,022

Al (мг/кг)	68,229	77,787
Si (мг/кг)	0	742,574
P (мг/кг)	998,542	792,079
K (мг/кг)	61,738	8632,079
Ca (мг/кг)	68,040	190,693
Sc (мг/кг)	0	0,001
Ti (мг/кг)	0,877	1,238
V (мг/кг)	0,106	0
Cr (мг/кг)	9,685	0,253
Mn (мг/кг)	1,362	4,145
Fe (мг/кг)	70,044	124,490
Co (мг/кг)	0,374	0
Ni (мг/кг)	2,772	0,078
Cu (мг/кг)	111,920	7,785
Zn (мг/кг)	903,930	0,719
Ga (мг/кг)	0,025	0,032
As (мг/кг)	2,011	0,447
Se (мг/кг)	0,030	3,095
Ba (мг/кг)	0,666	10,040

Из полученных данных видно, что наибольшее содержание углерода имеет сорбент на основе скорлупы кокосов (С (углерода) = 95,350 мас.%) по сравнению с сорбентом на основе сополимеров фурфуrolа (С (углерода) = 84,490 мас.%). Кроме того, оба сорбента содержат различные количества других элементов, причем их содержание в сорбенте на основе скорлупы кокосов существенно выше, что, естественно, объясняется природой исходного сырья. Следует заметить, что в сорбенте на основе скорлупы кокосов отсутствуют V и Co, а присутствуют Si и Sc (по сравнению сорбентом на основе сополимеров фурфуrolа). Это может быть объяснено тем, что данные металлы входят в структуру углеродной матрицы и закреплены в ней различными видами связей, в том числе координационных.

Принимая во внимание, что Республика Казахстан является одной из ведущих золотодобывающих стран мира, и в связи с этим остро нуждается в отечественных высокопрочных сорбентах, полученных из местных сырьевых ресурсов, для угле-сорбционных технологий извлечения золота из руд, разработанные нами сорбенты были испытаны в процессе извлечения золота из цианидного раствора. На рис. 3 представлена кинетика извлечения золота из цианидного раствора полученными сорбентами.

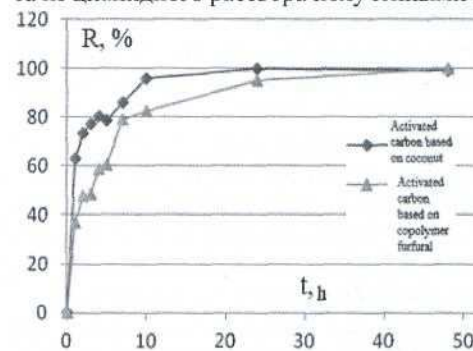


Рис.3. Кинетическая кривая извлечения золота при сорбции на полученных активированных углях.

Из рис. 3 видно, что степень извлечения золота из цианидных растворов, используемых в промышленности, на АУ из сополимеров фурфуrolа практически соответствует этому показателю на АУ из скорлупы кокосов. Это может быть объяснено развитым объемом микропор с размерами 0,8-1,0 нм, благоприятных для сорбции цианидных комплексов золота, а также с большим объемом мезопор (0,20-0,26 см³/г, отвечающих за кинетику процесса обоими углеродсодержащими сорбентами. Извлечение золота через 48 часов на активированном угле на основе сополимеров фурфуrolа достигало 98,7 %, а на активированном угле на

основе скорлупы кокосов за аналогичный период - 98,9 %, что свидетельствует об их высокой адсорбционной способности по цианидному комплексу золота.

Таким образом, нами были получены активированные угли на основе сополимеров фурфурола и на основе скорлупы кокосов, проведен всесторонний сравнительный анализ их физико-химических свойств, пористой структуры и адсорбционной способности по цианидному комплексу золота. Показано, что наибольшей удельной поверхностью ($S_{уд}=1100 \text{ м}^2/\text{г}$) обладает сорбент на основе скорлупы кокосов по сравнению с сорбентом на основе сополимеров фурфурола ($S_{уд}=653 \text{ м}^2/\text{г}$).

Сорбент на основе сополимеров фурфурола имеет низкое процентное содержание золы и обладает высокой механической прочностью на истирание по сравнению с сорбентом на основе скорлупы кокосов.

Исследованы морфология и структура полученных сорбентов методом сканирующей электронной микроскопии, позволившие выявить характер дизайна поверхности зерен сорбентов. Определен элементный состав полученных сорбентов методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и выявлены различия в содержании в них некоторых элементов.

Установлено, что оба полученных сорбента обладают высокой адсорбционной способностью по цианидному комплексу золота. Проведенные исследования позволяют заключить, что полученные сорбенты могут быть использованы в угле-сорбционных технологиях извлечения благородных металлов, в частности, золота, а также в различных жидкофазных процессах, в том числе, очистки сточных вод от различных загрязнителей.

Выполненная работа свидетельствует о возможности замены импортных дорогостоящих активированных углей из скорлупы кокосов на отечественные высокоэффективные сорбенты на основе сополимеров фурфурола, изготовленные из местного сырья Республики Казахстан.

Литература.

- [1] Mukhin V., Lupascu T., Voropaeva N., Spiridonov Y., Bogdanovich N., Guryanov V. Activated carbons from vegetal raw materials to solve environmental problems. *Chemistry Journal of Moldova. General, Industrial and Ecological Chemistry*, 2014, Volume 9, № 1, pp 33-36.
- [2] Yun, J.-H., Choi, D.-K., Kim, S.-H. Adsorption equilibria of chlorinated organic solvents onto activated carbon. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1998, 37, pp 1422-1427.
- [3] Mukhin V.M., Klushin V.N. Production and use of carbon adsorbents, tutorial - Moscow: D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, 2012. - 308 p.
- [4] Yuen, F.K., Hameed, B.H. Recent developments in the preparation and regeneration of activated carbons by microwaves. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2009, 149, pp 19-27.
- [5] Neibi M.C., Jeanne-Rose V, Mahjoub B, Jean-Marius C, Lambert J, Ehrhardt, J.J., Bercion Y, Seffen M, Gaspard S. Preparation and characterization of raw chars and physically activated carbons derived from marine *Posidonia oceanica* (L.) fibres. *Journal of Hazardous Material*, 2009, 165, pp 240-249.
- [6] Dzilkrist T. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. - Moscow: Mir, 1996. - 464 p.
- [7] Gravitis J, Vedernikov N, Zandersons J and Kokorevics A, Furfural and levoglucosan production from deciduous wood and agricultural wastes, in *Chemicals and Materials from Renewable Resources*, ed. By Bozell JJ. American Chemical Society, 2001, pp 110-122.
- [8] Kishibayev K.K., Akkuzhiev A.S., Kabulov A.T., Tokpaev R.R., Nechipurenko S.V., Yefremov S.A., Nauryzbayev M.K.. Preparation and physico-chemical features of activated

carbon on basis of furfural copolymer. *Bulletin of Karaganda University, chemical series*, 2013, №3 (71), pp 23-25.

- [9] Dreving V.P., Muttik G.G. *Experimental methods in adsorption and molecular chromatography*. M.:MSU. 1990.- pp 160-164.
- [10] Nelms S. M. *Inductively coupled plasma mass spectrometry handbook*. CRC Press: Boca Raton, 2005. - 485 p.
- [11] Pupyshev A.A., Surikov V.T. *Mass spectrometry with inductively coupled plasma. The formation of ions*. Yekaterinburg: Ural Dept. of Russian academy of science, 2006. 276 p.
- [12] ТУ 6-16-28-1578-94. Уголь активный ФАС-3.
- [13] Активные угли. Эластичные сорбенты. Катализаторы, осушители и химические поглотители на их основе: Каталог/Под общ. Ред. В.М. Мухина. - М.: Издательский дом «Руда и металлы», 2003. - 280 с.

РАЗРАБОТКА И ВНЕДРЕНИЕ СПОСОБОВ ПОЛУЧЕНИЯ КОБАЛЬТА И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ.

Касиков А.Г. - чл.кор. МАНЭБ, Дьякова Л.В., Киуманева Е.С., Багрова Е.Г., Шарандо М.А.
184209, Мурманская обл., г. Апатиты, Академгородок, 26а, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН, тел. (81555) 61658, kasikov@chemy.kolasc.net.ru.

Кобальт - это один из наиболее востребованных элементов в производстве различных соединений и материалов. Он применяется при получении суперсплавов, катализаторов, в лакокрасочной промышленности, электротехнике, медицине и сельском хозяйстве [1]. За последние годы возросло потребление кобальта в целом ряде отраслей промышленности в связи с использованием ультрадисперсных порошков кобальта. Наноразмерные порошки кобальта обладают большой индукцией насыщения и являются перспективным материалом для создания магнитных жидкостей, и композиционных материалов. Расширяются перспективы применения их в системах записи и хранения информации, для создания постоянных магнитов, в системах магнитного охлаждения, в качестве магнитных сенсоров, в медицине и биологии [2].

По данным CobaltDevelopmentInstitute (CDI), будущие потребности в кобальте будут расти темпами более чем 6% в год ввиду значительного потребления кобальта в аккумуляторных батареях и благодаря подъему в электронной промышленности крупных стран - потребителей этого металла. Спрос на кобальт и его соединения постоянно растет и в 2018 г. может превысить 100 тыс. тонн, при этом сохраняется тенденция потребления индивидуального металла и его соединений высокой чистоты.

Основным источником кобальта в России являются сульфидные медно-никелевые и окисленные никелевые руды. Однако в России в настоящее время кобальт извлекают только из сульфидных медно-никелевых руд, а его производство из окисленных руд не ведется, не смотря на то, что выпуск металла из этого сырья был освоен на комбинате «Уфалейникель» еще в середине 30-ых годов прошлого столетия [3]. Кроме того, степень извлечения кобальта из медно-никелевых руд остается невысокой из-за его значительных потерь со шлаками и направлением в оборот на пирометаллургическую переработку ряда промежуточных продуктов. В первую очередь, это относится к остаткам синтеза карбонильного никеля, содержащим порядка 15% кобальта.

Недостатком кобальтового сектора России является и то, что кобальт получают в основном в виде металла, хотя в мире около половины этого элемента потребляется в виде различных солей и соединений. В связи с чем, актуальной задачей является разработка эффек-

