

**Процессы адсорбции и получение углеродных наноструктур для жидкофазного удаления примесей**

*Чепурин Александр Евгеньевич*

*Тамбовский государственный технический университет*

*Магистрант*

*Коломыцын Алексей Константинович*

*Тамбовский государственный технический университет*

*Магистрант*

*Титов Павел Сергеевич*

*Тамбовский государственный технический университет*

*Магистрант*

**Аннотация**

В статье рассмотрены особенности определения параметров адсорбции, кинетика и термодинамика процессов жидкофазного извлечения примесей, а также рассмотрены научные разработки в области получения углеродных наноструктур для процессов адсорбции.

**Ключевые слова:** адсорбция, углеродные наноструктуры, кинетика, термодинамика, примеси.

**Adsorption processes and preparation of carbon nanostructures for liquid-phase removal of impurities**

*Chepurin Alexander Evgenievich*

*Tambov State Technical University*

*master student*

*Kolomytsyn Aleksey Konstantinovich*

*Tambov State Technical University*

*master student*

*Titov Pavel Sergeevich*

*Tambov State Technical University*

*master student*

**Abstract**

The article deals with the features of determining the adsorption parameters, the kinetics and thermodynamics of the processes of liquid-phase extraction of impurities, and also the scientific developments in the field of obtaining carbon nanostructures for adsorption processes are considered.

**Keywords:** adsorption, carbon nanostructures, kinetics, thermodynamics, impurities.

Адсорбционные явления широко распространены в живой и не живой природе. Толщи горных пород и почвы являются огромными колоннами с адсорбентами, по которым перемещаются водные и газовые растворы. Легочная ткань подобна адсорбенту – носителю, на котором удерживается гемоглобин крови, обеспечивающий перенос кислорода в организм.

Явление адсорбции известно уже очень давно. Такие природные материалы, как песок и почва, использовали для очистки воды еще на заре человечества. В конце 18 века Шееле и Фонтана обнаружили способность свежепрокаленного древесного угля поглощать различные газы в объемах, в несколько раз превышающих его собственный объем. Вскоре выяснилось, что величина поглощенного объема зависит от типа угля и природы газа. Т.Е.Ловиц в 1785 году открыл явление адсорбции углем в жидкой среде, подробно исследовал его и предложил использовать уголь для очистки фармацевтических препаратов, спирта, вина, органических соединений.

В наши дни адсорбция составляет основу многих промышленных операций и научных исследований. Наиболее важные из них – выделение и разделение различных веществ, очистка, адсорбционная газовая и жидкостная хроматография.

Адсорбция является важной стадией гетерогенного катализа и коррозии. Исследования адсорбции тесно связаны с развитием строительства и военного дела, полупроводниковой техники, медицины.

Процессы адсорбции можно осуществить двояко в статическом или динамическом режимах [1]. Когда поглощаемое вещество (сорбтив), находящееся в газообразной или жидкой фазе, приведено в контакт с неподвижным сорбентом или перемешивается с ним, сорбцию называют статической.

Когда поглощаемое вещество находится в подвижной жидкой или газообразной фазе, которая фильтруется через слой сорбента, то сорбцию называют динамической [2].

Динамическую активность адсорбента характеризуют временем от начала пропускания адсорбтива до его проскока.

В промышленности сорбционно-десорбционные процессы, в основном, осуществляют в динамических условиях, так как это обеспечивает непрерывность технологических процессов и возможность их автоматизации.

Процесс адсорбции складывается из последовательно протекающих стадий диффузии молекул поглощаемого вещества из потока газа к внешней поверхности адсорбента (внешняя диффузия), проникновения молекул внутри пористого поглотителя (внутренняя диффузия) и сорбции (конденсации) молекул на внутренней поверхности пор.

Кинетические исследования [3] процессов извлечения и поглощения позволяют определить время, необходимое для достижения адсорбционного равновесия «адсорбент-адсорбат».

Обычно процессы сорбции описываются с помощью кривых зависимости количества адсорбированного вещества от концентрации его в газовой фазе при постоянной температуре.

Как правило, межмолекулярное взаимодействие молекул адсорбтива менее интенсивно, чем адсорбента [3], адсорбция протекает с уменьшением свободной энергии поверхности ( $\Delta F < 0$ ) и выделением тепла (уменьшением энтальпии  $\Delta H < 0$ ). При равновесии процессов адсорбции и десорбции  $\Delta F = 0$ . Величина, рассчитанная в процессе адсорбции, характеризует количество и активность групп на поверхности адсорбента, способных реагировать с абсорбтивом. При адсорбции уменьшается и энтропия системы ( $\Delta S < 0$ ), поскольку молекулы абсорбтива ограничивают подвижность молекул полимера, уменьшая возможное число конформаций.

Получение углеродных наноструктур для процессов адсорбции находит широкое применение во всём мире.

Исследования по этому направлению проводятся во многих научно-исследовательских центрах и являются крайне важными научными открытиями.

Например, группа учёных [4] под руководством Ю.М. Куляко изобрели способ получения сорбционных материалов на основе углеродных нанотрубок, который может быть использован для извлечения актинидных и редкоземельных элементов из растворов. Способ получения сорбционного материала предусматривает импрегнирование углеродных нанотрубок фосфорорганическими лигандами в процессе перемешивания в среде 3,0-8,0 М  $\text{HNO}_3$  в весовом соотношении реагент-носитель (0,175-1,0): 1,0 и последующее промывание полученного продукта 3-кратным количеством 3,0-8,0 М  $\text{HNO}_3$ . Авторы доказывают, что такой способ обеспечивает простое получение сорбционных материалов с высокими характеристиками.

Группа учёных [5] из ФГБУ «Институт химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук» разработали способ получения углеродного адсорбента, где улучшили способ получения углеродных сорбентов на основе растительного сырья. Способ получения углеродного адсорбента включает карбонизацию измельченной древесины березы при 300-800°C в инертной среде. После карбонизации осуществляют выдержку карбонизата при конечной температуре 30 минут. Затем смешивают карбонизат древесины березы с бетулинолом в соотношении, равном 4:1, сплавляют при 400-450°C и активируют. Активацию проводят в атмосфере аргона в присутствии твердого гидроксида калия при подъеме температуры до 800°C. После активации осуществляют выдержку при конечной температуре в течение 60 мин. Продукт промывают раствором кислоты, затем водой при температуре 50°C и сушат. Результатом, как заявляют авторы, является улучшение характеристик углеродного сорбента по отношению к низкомолекулярным компонентам газовых смесей.

Группа учёных [6] под руководством Лобачева Г.К. разработали способ очистки поверхностных и подземных вод от титана и его соединений с помощью углеродных нанотрубок и ультразвука. Авторы заявляют, что

изобретение может быть использовано для очистки воды от титановых соединений с получением безопасной для здоровья питьевой воды. Способ очистки поверхностных и подземных вод от титана и его соединений включает приведение загрязненных вод в контакт с адсорбентом, где в качестве адсорбента авторы используют углеродные нанотрубки, которые помещают в ультразвуковую ванну и воздействуют на углеродные нанотрубки и очищаемую воду в режиме 1-15 мин, с частотой ультразвука 42 кГц и мощностью 50 Вт. Технический результат, как заявляют авторы, заключается в 100%-ной очистке воды от титана и его соединений за счет очень высоких адсорбционных показателей углеродных нанотрубок.

Группа учёных из Японии [7] изобрели адсорбент-десульфуризатор для жидких фаз. Главной задачей авторов являлось создание агента для десульфуризации посредством жидкофазной адсорбции, который является эффективным для соединений серы, содержащихся в жидком топливе. Оно предусматривает новый агент десульфуризации, где агент может удалять соединения серы на основе тиофенов, которые сложно удалять в достаточной степени с помощью обычных способов, до такой степени, что концентрация серы ниже, чем 10 млн.д., и агент может затем делаться повторно используемым с помощью простого способа после обработки десульфуризацией.

Авторы настоящего изобретения осуществили широкие исследования для достижения описанной выше задачи. Они обнаружили, что оксид металла, на который наносятся наночастицы золота, известный в качестве катализатора для различных химических реакций, действует в качестве адсорбента с хорошей селективностью для органических соединений, содержащих серу в жидком топливе. Также они обнаружили, что соединения серы на основе тиофенов, которые сложно удалять с помощью обычных способов до такой степени, когда их концентрация является достаточно низкой, также могут адсорбироваться и удаляться до такой степени, когда их концентрация является достаточно низкой. Кроме того, они обнаружили, что после адсорбционной обработки адсорбированные соединения серы могут эффективно удаляться с помощью простой термической обработки, и таким образом, катализатор может повторно использоваться в качестве адсорбента.

Группа учёных [8] из ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского» под руководством Сержантова В.Г. изобрели гранулированный модифицированный наноструктурированный сорбент, способ его получения и состав для его получения. Учёными были улучшены сорбенты, используемые при очистке водных сред от техногенных загрязнителей. Состав для приготовления гранулированного наноструктурированного сорбента включает, мас. %: глауконит - 20-50; интеркалированный графит, представляющий собой бисульфат графита - 1-5; бентонитовую глину - 40-70; модификатор, выбранный из  $\text{NaHCO}_3$ , - 10 или  $\text{KMnO}_4$  - 5, или  $\text{NaCl}$  - 8, и воду. Способ получения гранулированного наноструктурированного сорбента включает смешивание порошкообразных

исходных компонентов с последующим добавлением воды до образования пластической массы. Производится гранулирование массы, подсушка полученных гранул горячим воздухом при температуре не более 100°C и до содержания воды в гранулах не более 8%. Затем осуществляется дробление гранул и последующий обжиг до перехода интеркалированного графита в терморасширенный углерод при температуре не более 700°C в течение не более 2 часов. Как заявляют авторы, результат заключается в повышении сорбционной емкости и фильтрующей способности полученного сорбента.

Получения углеродных наноструктур для процессов адсорбции, на сегодняшний день, является весьма актуальной задачей. Применение таких сорбентов, как в жидких средах, так и в газообразных вызывает интерес у многих учёных и является важнейшей задачей химической промышленности. А так же важную роль играет возможность наномодифицированных сорбентов улучшать другие сорбенты, повышая их сорбционные свойства.

### **Библиографический список**

1. Киселев А.В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М.: Высш. шк., 1986. 360 с.
2. Никифорова Т.Е. Физико-химические основы хемосорбции ионов d-металлов модифицированными целлюлозосодержащими материалами: дисс... доктор. хим. наук: 02.00.06. Иваново, 2014. 365 с.
3. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии (Поверхностные явления и дисперсные системы). М.: Химия, 1982. 400 с.
4. Способ получения сорбционных материалов на основе углеродных нанотрубок // Патент России №2462297. 2012. Бюл. №27. /Куляко Ю.М., Молочникова Н.П., Ткачев А.Г. [и др.].
5. Способ получения углеродного адсорбента // Патент России №2518579. 2014. Бюл. №16. /Микова Н.М., Иванов И.П., Чесноков Н.В. [и др.].
6. Способ очистки поверхностных и подземных вод от титана и его соединений с помощью углеродных нанотрубок и ультразвука// Патент России №2575029. 2016. Бюл. №4. / Лобачева Г.К., Прокофьева Е.В., Павличенко Н.В. [и др.].
7. Адсорбент десульфуризатор для жидких фаз// Патент России №2448771. 2012. Бюл. №12. / САКУРАИ Хироаки, КИУТИ Масато.
8. Гранулированный модифицированный наноструктурированный сорбент, способ его получения и состав для его получения// Патент России №2503496. 2014. Бюл. №1. / Сержантов В.Г., Щербакова Н.Н., Синельцев А.А. [и др.].