

CARBON SORBENTS
SYNTHESIS
AND APPLICATION

B. N. KUZNETSOV

The modern methods of porous carbonaceous materials production from solid and gaseous organic raw materials and the areas of their application as carbon sorbents are considered.

Рассмотрены современные методы получения пористых углеродных материалов из твердого и газообразного органического сырья и направления их использования в качестве углеродных сорбентов.

**СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ
УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ**

Б. Н. КУЗНЕЦОВ

Красноярский государственный университет

ВВЕДЕНИЕ

Пористые углеродные материалы (сорбенты)чество использует на протяжении многих столетий. Еще в XVIII веке была открыта способность древесного угля очищать различные жидкости и поглощать некоторые газы. До начала XX века углеродные сорбенты (главным образом древесный и костный активные угли) применяли преимущественно в пищевой промышленности и виноделии для очистки жидкостей. Необходимость обезвреживания боевых отравляющих веществ, возникшая в ходе первой мировой войны, стимулировала развитие работ по очистке газов. Разработанный российским ученым Н.Д. Зелинским противогаз с активным углем в качестве сорбента до сих пор является наилучшим способом защиты от летучих ядовитых веществ.

В настоящее время основные направления использования углеродных сорбентов связаны с технологическими процессами адсорбционной очистки, разделения, выделения и концентрирования в газовых и жидких средах. Постоянно возрастает роль углеродных сорбентов в решении экологических проблем: очистке питьевой воды, стоков, отходящих газов предприятий промышленности и энергетики. Расширяются области использования углеродных сорбентов в медицине и фармацевтике. Так, например, углеродные гемосорбенты применяют для очистки крови у больных, а энтеросорбенты – внутрь в целях очистки организма от вредных веществ и микробов.

Пористые углеродные материалы вначале получали преимущественно термической обработкой древесины, затем – каменного угля. Сейчас их производят почти из всех видов углеродсодержащего сырья: древесины и целлюлозы, каменных и бурых углей, торфа, нефтяного и каменноугольного пеков, синтетических полимерных материалов, жидких и газообразных углеводородов, различных органических отходов. Современное мировое производство пористых углеродных материалов (ПУМ) приближается к одному миллиону тонн в год.

Углеродные сорбенты используют в различной форме: в виде порошка с размером частиц до 0,8 мм, гранул более крупного размера, блоков различной формы и величины, пленок, волокон тканей. Наиболее распространены порошкообразные сорбенты, которые достаточно просто получать из измельченного сырья.

ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛАХ И МЕТОДАХ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ

Пористый углеродный материал (ПУМ) представляет собой конструкцию, построенную подобно структуре графита, однако в ней чередуются упорядоченные и неупорядоченные области из углеродных колец – гексагонов [1]. В отличие от графита ПУМ обладает свободным пористым пространством, которое обычно представлено трехмерным лабиринтом из взаимосвязанных расширений и сужений различного размера и формы. Различают микропоры (размер ≤ 2 нм), мезопоры (размер в диапазоне от 2 до 50 нм) и макропоры с размером > 50 нм. Среди микропор выделяют супермикропоры с размером в диапазоне 0,7–2 нм и ультрамикропоры с размером $< 0,6$ –0,7 нм. Благодаря наличию пор ПУМ имеют высокую удельную поверхность и способны поглощать (адсорбировать) различные вещества из жидкостей и газов. Понятие “адсорбция” трактуется как повышение концентрации веществ вблизи раздела фаз. Явления адсорбции описаны в [2] и [3].

Способность ПУМ к адсорбции различных молекул определяется строением его поверхности, природой и концентрацией поверхностных реакционноспособных групп. В качестве последних обычно выступают кислородсодержащие функциональные группы, образующиеся в результате окислительной обработки поверхности углеродного материала: фенольные (гидроксильные), карбонильные (хиноидные), карбоксильные, эфирные, енольные, лактонные. При соответствующих условиях синтеза и обработки ПУМ на их поверхности возможно получение функциональных групп, содержащих азот, серу, галогены, фосфор.

Все многообразие получаемых углеродных сорбентов можно классифицировать по различным критериям: природе исходного сырья (твердое, жидкое, газообразное), методам получения, структурным и текстурным (пористость, поверхность, размеры и распределение пор) характеристикам и областям применения.

Получение ПУМ из твердого органического сырья. Пористые углеродные материалы образуются в результате протекания топохимических реакций при пиролизе (нагреве при отсутствии кислорода воздуха) ископаемых углей, торфа, древесины, целлюлозы, карбидов. В настоящее время из древесины производят около 36% углеродных сорбентов, из каменных углей – 28, из бурых углей – 14, из торфа – 10, из скорлупы кокосовых орехов – около 10%.

В соответствии со сформировавшимися представлениями в ходе термических превращений твердого органического сырья в интервале температур 650–1000°C удаляются гетероатомы, часть углерода переходит из sp^3 в sp^2 состояние, часть удаляется с газообразными и жидкими компонентами. В объе-

ме твердого материала образуются так называемые графены, состоящие из плоских полиядерных ароматических молекул с двухмерной упорядоченностью атомов углерода. С повышением температуры образуются кластеры из параллельно расположенных графенов, размер которых и степень структурной упорядоченности возрастают с температурой обработки: сначала образуются разупорядоченные протяженные пачки слоев из графеновых кластеров и затем формируется упорядоченная структура графита.

К настоящему времени разработаны различные технологии получения ПУМ из твердого органического сырья, которые разделяются на две группы. В одних используются аллотермический принцип процесса пиролиза (схема 1).

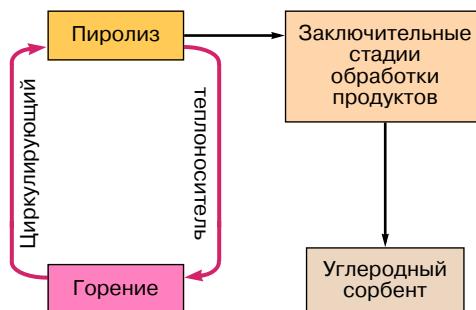


Схема 1. Аллотермический пиролиз

Тепло, необходимое для осуществления процесса пиролиза, получают в одном аппарате, а используют в другом, где сырье подвергают термической обработке. В некоторых современных технологиях пиролиза измельченного сырья применяют автотермический принцип осуществления процесса: выделение тепла и термическая обработка сырья осуществляются в одном аппарате (схема 2).

В последнем случае удается сократить число и объем аппаратов, снизить удельные энергетические затраты и уменьшить продолжительность процесса.

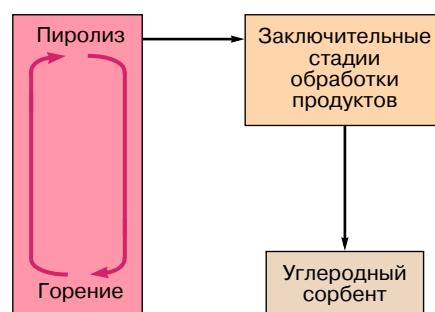


Схема 2. Автотермический пиролиз

Количество и размер образующихся пор определяются природой сырья и режимными параметрами процесса термической обработки. Важное значение имеет скорость нагрева сырья. Общий объем пор, а также количество крупных пор (макропор) значительно возрастают с ростом скорости нагрева сырья. Медленные скорости нагрева реализуются в технологиях пиролиза в реакторах с неподвижным слоем сырья. В частности, таким образом получают древесный уголь. Более производительные технологии пиролиза основаны на использовании измельченного сырья и реакторов с так называемым псевдоожженным или кипящим слоем: увлекаемые потоком газа мелкие частицы сырья как бы находятся в кипящем состоянии. Преимуществом реакторов с кипящим слоем является высокая скорость массо- и теплопереноса, что обеспечивает повышенную интенсивность процесса пиролиза по сравнению с технологиями пиролиза в неподвижном слое сырья. Объем пор и распределение пор по радиусам можно регулировать также путем изменения продолжительности процесса пиролиза. В реакторах с псевдоожженным слоем продолжительность пребывания частиц измельченного сырья в зоне пиролиза составляет от десятых долей секунды до нескольких минут.

В выполненных с участием автора работах [4] было показано, что существенного улучшения показателей процесса пиролиза твердого сырья можно достичь при использовании реакторов с псевдоожженным слоем катализатора окисления. Путем продувания частиц измельченного сырья сквозь псевдоожженный слой более крупных частиц катализатора потоком азота с небольшим содержанием кислорода и водяного пара удается совместить процессы пиролиза сырья и активации образующихся углеродных продуктов, а также обеспечить получение широкого ассортимента пористых углеродных сорбентов. Роль частиц катализатора сводится к ускорению реакций окисления летучих органических продуктов, выделяющихся из нагретых частиц сырья в псевдоожженном слое. Выделяющееся при этом тепло обеспечивает автотермический режим процесса. Катализатор окисляет до H_2O и CO_2 вредные побочные соединения типа бенз(α)пирена, повышая тем самым экологическую безопасность процесса пиролиза.

Влияние продолжительности пребывания частиц сырья в реакторе на распределение пор в получаемом углеродном продукте показано на рис. 1. Углеродные материалы, получаемые пиролизом твердого сырья, как правило, обладают слаборазвитой пористой структурой и невысокой адсорбционной способностью. Для повышения качества углеродных сорбентов их дополнительно подвергают выдержке при повышенной температуре в присутствии паров воды и CO_2 (так называемая стадия активации). В этих условиях часть углерода газифицируется по реакциям

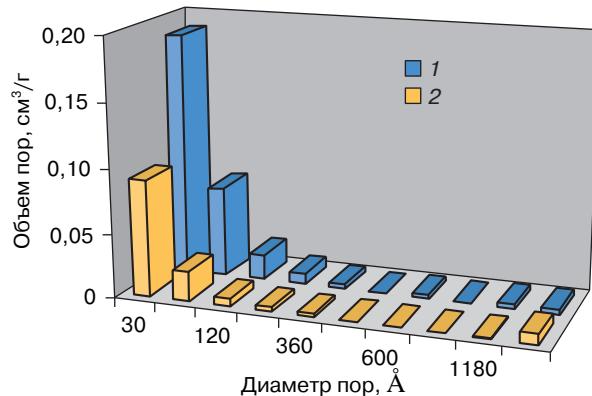
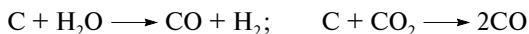


Рис. 1. Влияние продолжительности пребывания частиц бурого угля в аппарате с каталитическим псевдоожженным слоем на распределение пор в получаемом углеродном сорбенте. Продолжительность обработки: 1 – 1,2 с, 2 – 0,3 с.



В процессе активации возрастают объем пор, удельная поверхность сорбента, меняется соотношение между объемами микро-, мезо- и макропор. Скорость газификации поверхностного углерода в процессе активации зависит от степени структурной упорядоченности углеродного материала. Наиболее легко и быстро газифицируется углерод в разупорядоченных областях углеродной поверхности.

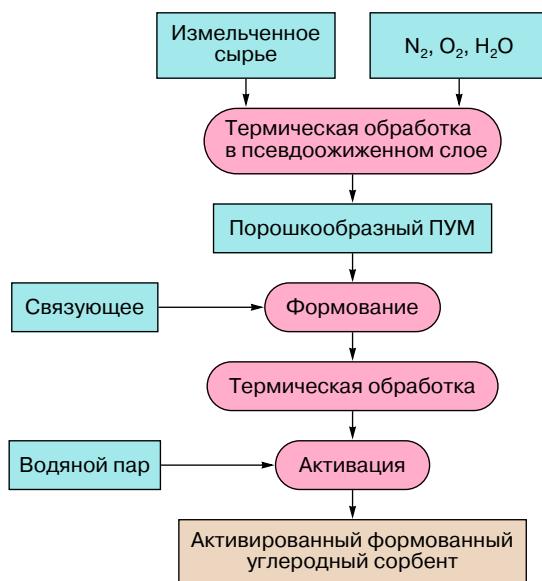
Пористые углеродные волокна получают пиролизом растительной целлюлозы и синтетических полимерных волокон. Активированные углеродные волокна имеют хорошо развитую систему микропор и высокую удельную поверхность. В табл. 1 приведены характеристики активированных углеродных волокнистых материалов.

Таблица 1. Некоторые характеристики активированных углеродных волокнистых материалов [1]

Образец*	Поверхность, $\text{m}^2/\text{г}$	Размер пор, нм	Тип распределения пор	Суммарный объем микропор, $\text{cm}^3/\text{г}$
Carbosieve	1179	0,3–0,7	Узкое	0,43
LF 005	889	0,3–0,7	Узкое	0,35
LF 143	1408	0,3–2,0	Относительно узкое	0,55
LF 518	1793	0,3–3,0	Очень широкое	0,98
AX 21	3393	0,3–2,0	Широкое	1,52

* Тип LF получен из целлюлозы, AX – из пека, Carbo sieve – из синтетического полимера.

Активированное волокно Carbosieve относится к лучшим углеродным молекулярным ситам, а AX-21 имеет максимальный объем микропор. Для снижения гидравлического сопротивления при использовании углеродных сорбентов на практике их часто применяют в виде формованных изделий: гранул, блоков, колец, пластин. На основе дешевых порошкообразных сорбентов, получаемых пиролизом и активацией твердых горючих ископаемых и древесного сырья, получают формованные углеродные сорбенты различной формы и размеров по схеме 3.



В качестве связующих материалов используют каменноугольные и нефтяные пеки и смолы, легкополимеризующиеся композиции типа фенол-формальдегидных, эпоксидных и других смол.

Получение ПУМ пиролизом газообразных углеводородов. Пиролиз углеводородов в газовой фазе – сложный процесс, включающий многочисленные химические реакции. При изучении пиролиза метана установлено, что основными первичными продуктами являются атомарный углерод, водород и ацетилен. Образование пироуглерода (сажи) происходит через следующие этапы: образование из ацетилена молекул полiarоматических соединений, их агрегация в кластеры – ядра первичных частиц сажи, агрегация кластеров в более крупные частицы, осаждение продуктов пиролиза на поверхности образовавшихся частиц.

Строение и свойства пироуглеродных материалов определяются условиями пиролиза. При пиролизе при отсутствии кислорода образуется термическая сажа с очень низкой пористостью. В присутствии

кислорода (в условиях горения с коптящим пламенем) образуется так называемая канальная сажа с высокой удельной поверхностью и большим объемом микропор.

Осаждение пироуглерода в пористой матрице широко применяется при получении композиционных материалов. Таким путем возможно модифицировать и регулировать пористую структуру материала. Нанесение пироуглерода наиболее эффективно осуществлять в псевдоожженном слое модифицируемого материала, где одновременно протекают реакции пиролиза газообразных углеводородов.

В последние годы развивается новое важное направление в получении гранулированных углеродных сорбентов – осаждение пироуглерода на гранулированные сажи. В работе [5] рассмотрены возможности применения каталитического матричного синтеза для получения пористых углерод-углеродных композиционных материалов нового поколения. Указанные подходы были использованы для создания технологии получения двух новых углеродных материалов: сибириита (сибирский углеродный носитель) и КВУ (катализитический волокнистый углерод).

Важным достижением в химии углерода является открытие фуллеренов и углеродных нанотрубок. Фуллерен представляет собой замкнутую полуферу, образованную чередованием гексагонов (6-членных углеродных колец) и пентагонов (5-членных углеродных колец). Строение и методы синтеза фуллеренов описаны в статьях [6, 7]. К настоящему времени синтезированы фуллерены состава C_n , где $n = 60, 70, 76, 78$ и т.д. до $n = 240, 560, 960$ и т.д., изучены также фуллерены с “луковичной” структурой. При получении фуллеренов (наиболее распространен метод испарения графита в вольтовой дуге) образуются полые углеродные нанотрубки. Диаметр цилиндрической полости составляет 1–6 нм, длина трубок – до нескольких мкм. Цилиндрическая поверхность трубок образована кольцами C_6 . Можно предполагать, что на основе фуллеренов, нанотрубок и их различных комбинаций возможен синтез пористых углеродных структур с уникальными свойствами для различных областей применения.

ПРИМЕНЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ

Углеродные сорбенты применяют в различных технологических процессах обезвреживания газовых и сточных выбросов, в медицине, хроматографии. Пути их использования в современной промышленности рассмотрены, например, в монографии [8].

В табл. 2 приведены данные по структуре потребления углеродных сорбентов в России и США в 1990 году. Быстро возрастают масштабы использования углеродных молекулярных сит (УМС) в процессах так называемой короткоцикловой безнагревной адсорбции, в которых адсорбция компонентов осуществляется при более высоком давлении, чем их

Таблица 2. Структура потребления углеродных сорбентов в России и США в 1990 году (в % от общего производства) [1]

Область применения	Россия	США
Пищевая промышленность	42,6	30
Очистка питьевой воды	4,7	23
Очистка газов	10	19
Медицина и фармацевтика	4,7	5,0
Технологическое использование	38	23

десорбция. Сейчас УМС применяются для осушки газов, разделения воздуха на O_2 и N_2 , очистки молекулярного водорода от примесей CO и углеводородов.

В отличие от цеолитов (неорганических молекулярных сит) УМС слабо чувствительны к адсорбции паров воды, которая снижает адсорбционную емкость цеолитов в процессе их использования. Перспективно использование углеродных сорбентов для хранения газообразных и жидких веществ, а также для аккумулирования энергии. В баллонах с адсорбентом возрастает адсорбционная емкость единицы объема и появляется возможность снизить давление без уменьшения емкости баллона. Применение адсорбентов в тепловых машинах и аккумуляторах позволит экономить энергию и создавать компактные и экологически безопасные нагревающие и охлаждающие устройства.

Для различных областей применения требуются углеродные сорбенты со специфическим комплексом свойств: определенной пористой структурой, специфическим составом поверхностных функциональных групп требуемой формы, прочностью, степенью чистоты. Для адсорбционной очистки жидкостей и извлечения ценных металлов из растворов важное значение имеет такой показатель, как гидрофильность (способность к смачиванию водой) поверхности углеродного сорбента. Чистота сорбента (например, количество зольной части) не играет существенной роли в процессах очистки загрязненных стоков и газовых выбросов. Однако для сорбционного извлечения благородных металлов, например золота, регламентируется количество минеральных примесей в сорбенте. Размер пор, прочность и форма углеродного сорбента имеют решающее значение при его использовании в качестве пористой мембранны. Для сорбентов, используемых в хроматографических целях, важен состав поверхностных функциональных групп.

Стоимость углеродных сорбентов является лимитирующим фактором в их крупномасштабном использовании для охраны окружающей среды. Для очистки газовых выбросов и стоков стремятся применять достаточно дешевые порошкообразные сорбенты, получаемые из доступного и недорогого сырья (ископаемых твердых топлив, древесных отходов) с использованием интенсивных технологий

совмещенного процесса пиролиза и активации в реакторе с псевдоожженным слоем.

Свойства более высококачественных активированных углеродных сорбентов во многих случаях зависят от структуры исходных ПУМ, которая определяется условиями их получения. В качестве примера на рис. 2 приведены данные по влиянию активирующей обработки водяным паром ПУМ, полученных из бурого угля с использованием различных технологий пиролиза, на их сорбционные свойства. Как следует из приведенных данных, максимальной сорбционной способностью отличаются сорбенты, получаемые из бурого угля в условиях практического отсутствия кислорода в газовой фазе. К ним относятся ПУМ, получаемые пиролизом в псевдоожженном каталитическом слое (рис. 2, 1).

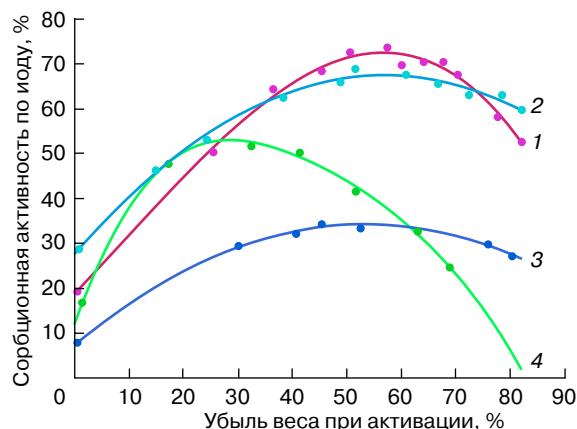


Рис. 2. Влияние активирующей обработки водяным паром при 800°C на сорбционные свойства углеродных продуктов, полученных различными технологиями пиролиза бурых канского-ачинских углей: 1 – пиролиз в псевдоожженном слое катализатора, 2 – пиролиз в псевдоожженном слое с циркуляцией ПУМ и его частичным сжиганием в процессе, 3 – аналогично 2, но без сжигания части ПУМ, 4 – пиролиз в неподвижном слое

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Пористые углеродные материалы широко применяются в промышленности и охране окружающей среды. В традиционных областях использования, прежде всего в технологических процессах, связанных с разделением, выделением и очисткой веществ, углеродными сорбентами постепенно заменяют менее эффективные неорганические сорбционные материалы. Области их применения постоянно расширяются благодаря разработке методов получения ПУМ с принципиально новыми свойствами: углеродных композиционных материалов, молекулярных сит, волокон, фуллеренов, полых нанотрубок и др.

Крупномасштабное использование углеродных сорбентов в целях охраны окружающей среды

(очистка стоков, газовых выбросов, загрязненных почв) требует расширения производства ПУМ из дешевых видов органического сырья: ископаемых твердых топлив, различных природных и техногенных органических отходов. На основе сложившихся теоретических представлений о механизме формирования структуры ПУМ при пиролизе твердого и газообразного органического сырья и активации углеродных материалов разрабатываются эффективные методы получения углеродных сорбентов с требуемым комплексом свойств. В частности, высокоскоростные методы пиролиза и активации в аппаратах кипящего слоя позволяют получать из доступного сырья дешевые углеродные сорбенты, которые с успехом можно применять в процессах очистки стоков и газовых выбросов вместо дорогостоящих сорбентов, получаемых из более дефицитного сырья (антрациты, целлюлоза, пеки).

Перспективные направления использования ПУМ связаны с каталитическим синтезом углерод-минеральных и углерод-углеродных композитов с уникальными свойствами. Поскольку пористые углеродные материалы получают из любого вида углеродсодержащего сырья, включая отходы, и сами применяются в целях охраны окружающей среды, можно уверенно прогнозировать, что ПУМ внесут важный вклад в решение назревших проблем устойчивого развития человечества в XXI веке.

ЛИТЕРАТУРА

1. Фенелонов В.Б. Пористый углерод. Новосибирск: ИК СО РАН, 1995. 513 с.
2. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984. 310 с.
3. Рощина Т.М. Адсорбционные явления и поверхность// Соросовский Образовательный Журнал. 1998. № 2. С. 89–94.
4. Кузнецов Б.Н., Щипко М.Л., Кузнецова С.А., Тарабанько В.Е. Новые подходы в переработке твердого органического сырья. Красноярск, 1991. 371 с.
5. Лихолобова В.А. Каталитический синтез углеродных материалов и их применение в катализе // Соросовский Образовательный Журнал. 1997. № 5. С. 35–42.
6. Золотухин И.В. Фуллерит – новая форма углерода // Там же. 1996. № 2. С. 51–56.
7. Сидоров Л.Н. Газовые кластеры и фуллерены // Там же. 1998. № 3. С. 65–71.
8. Кинге Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение. Л.: Химия, 1984. 216 с.

* * *

Борис Николаевич Кузнецов, доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой органической химии Красноярского государственного университета. Область научных интересов – химический катализ, каталитическая химия ископаемых углей и растительной биомассы, каталитический синтез и превращение углеводородов. Автор пяти монографий, трех учебных пособий, 300 научных публикаций, 30 патентов.