

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 5, Number 407 (2014), 70 – 75

INVESTIGATION OF SOLID PHASE SORBENTS THERMOGRAVIMETRIC ANALYSIS METHOD

**M. Zh. Mambetova, Sh. E. Gabdrasheva, A. Dzhubanskaliyeva,
G. Esen, M. I. Tulepov, S. B. Lyubchik, Z. A. Mansurov**

Al-Farabi Kazakh national university, Almaty, Kazakhstan.
E-mail: tulepov@rambler.ru

Key words: solid phase sorbents, thermogravimetric analysis method nanostructured carbon adsorbents; intercalation of the carbon matrix; adsorption.

Abstract. By thermogravimetry found that as the flow of the co-thermolysis of implementing a number of parallel-sequential processes with the formation of unstable intermediate products: there is a direct their transition to the solid state; systematic decrease in weight of the solid residue; change in the yield of gas and vapor phase; appearance, rise and disappearance of the liquid phase. At all stages of the process, these phases interact with each other and each of them is involved in polycondensation processes leading to the formation of new liquid, solid and gaseous phases undergoing transformation at later stages of the co-thermolysis.

УДК 544.46:665.75:662.7

ИССЛЕДОВАНИЕ ТВЕРДОЙ ФАЗЫ СОРБЕНТОВ ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ АНАЛИЗА

**М. Ж. Мамбетова, Ш. Е. Габдрашева, А. Джубаншалиева,
Г. Есен, М. И. Тулепов, С. Б. Любчик, З. А. Мансуров**

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

Ключевые слова: твердофазные сорбенты, термогравиметрический метод анализа углеродные наноструктурированные сорбенты, интеркалирование углеродной матрицы, адсорбция.

Аннотация. Методом термогравиметрии установлено, что по мере протекания со-термолиза реализуется ряд параллельно-последовательных процессов с образованием промежуточных неустойчивых продуктов: происходит прямой их переход в твердое состояние; систематическое уменьшение массы твердого остатка; изменение выхода газовой и парогазовой фазы; возникновение, нарастание и исчезновение жидкой фазы. На всех стадиях процесса эти фазы взаимодействуют между собой и каждая из них вовлекается в поликонденсационные процессы, приводящие к образованию новых жидких, твердых и газовых фаз, претерпевающих превращения на последующих стадиях со-термолиза.

Крупномасштабное использование углеродных сорбентов в целях охраны окружающей среды (очистка стоков, газовых выбросов, загрязненных почв) требует расширения производства пористых углеродных материалов (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 (антрацита, целлюлоза, пеки) [1-3].

Экспериментальная часть

Термогравиметрические исследования выполнены при следующих условиях эксперимента: навеска образца – $(0,3 \pm 0,03)$ г; измельчение аналитическое; керамический тигель с крышкой высотой 15 мм диаметром 5 мм. Обработка дериватограмм включала анализ термограмм. Потерю массы образца при заданной температуре определяли согласно кривой термогравиметрии. Скорость потери массы определяли согласно кривой дифференциальной термогравиметрии, температуры максимумов эндо- или экзо-эффектов – по кривой дифференциальной термогравиметрии адсорбции, в соответствие со стандартными процедурами. Регистрируемые прибором кривые потери массы (ТГ-кривые) и скорости потери массы (ДТГ-кривые) пересчитывали на 1 г исходного образца и выражали их как температурные зависимости, характер которых иллюстрируется приведенными термограммами. На основании ДТГ-кривых определяли температуры (T_{\max}), соответствующие максимальным скоростям потери массы. В данной работе потеря массы тождественна выходу летучих продуктов, а скорость потери массы эквивалентна скорости выделения летучих продуктов при нагревании. Термогравиметрический анализ был выполнен для образцов исходного сырья: подсолнечной шелухи (ПШ), рисовой шелухи (РШ), абрикосовых косточек (АК) и каменноугольного угля.

Результаты и их обсуждение

За динамикой влияния параметров процесса, таких как температура и состав образцов, на ход процесса термолиза следили по динамике конверсии отдельных структурных фрагментов исходного сырья. Были проведены следующие этапы исследования: 1) Провели анализ термодеструкции индивидуальных компонентов смесей; 2) С использованием программы SCIENTIST[®]3.0 MicroMath[®] провели деконволюцию полученных дериватограмм; 3) На основании проведенной деконволюции в согласии с известными литературными представлениями о термолизе подобных классов исходных углеродсодержащих компонентов определили состав отдельных структурных фрагментов для исходных видов сырья; 4) Провели соотнесение отдельных пиков и температурных областей их появления к термолизу выделенных отдельных структурных фрагментов; 5) Провели количественный анализ термодеструкции этих фрагментов – рассчитали скорости потери массы и общую потерю массы для каждого фрагмента и определили температуру максимумов появления пика для каждого такого структурного фрагмента. В результате получили матрицу данных для каждого типа используемых в работе источников сырья, с четко определенной информацией: в каком температурном диапазоне, какой структурный фрагмент биомассы или угля разлагается, и, количественно, насколько глубоко протекает его деструкция при данной температуре и скорости нагрева.

Известно, что при анализе структуры сложных по своему составу материалов на основании данных, например спектроскопии, наличие большого числа широких сильно перекрывающихся полос в спектрах вызывает необходимость применения методов разделения спектрального профиля на индивидуальные полосы (далее, полученные спектральные характеристики используются для построения и воспроизведения структурных моделей исходных материалов). При этом отмечается, что при корректном применении деконволюция первичных спектров может быть намного информативнее для анализа структуры сложных по своему составу материалов, чем, например, спектроскопия отдельных структурных составляющих исходного материала [4].

В работе для анализа полученных данных первичных дериватограмм пользовались компьютерной программой SCIENTIST[®]3.0 MicroMath[®], которая позволяет разделить и подобрать необходимое количество пиков разложения в мультиплете и оптимизировать их параметры (интенсивность разложения, полуширину, положение T_{\max}) до тех пор, пока среднеквадратичное отклонение «подобранный» и реальной кривых не будет минимальным в каждой точке. В результате, полученная модель конверсии представляет собой набор N элементарных пиков, каждый из которых

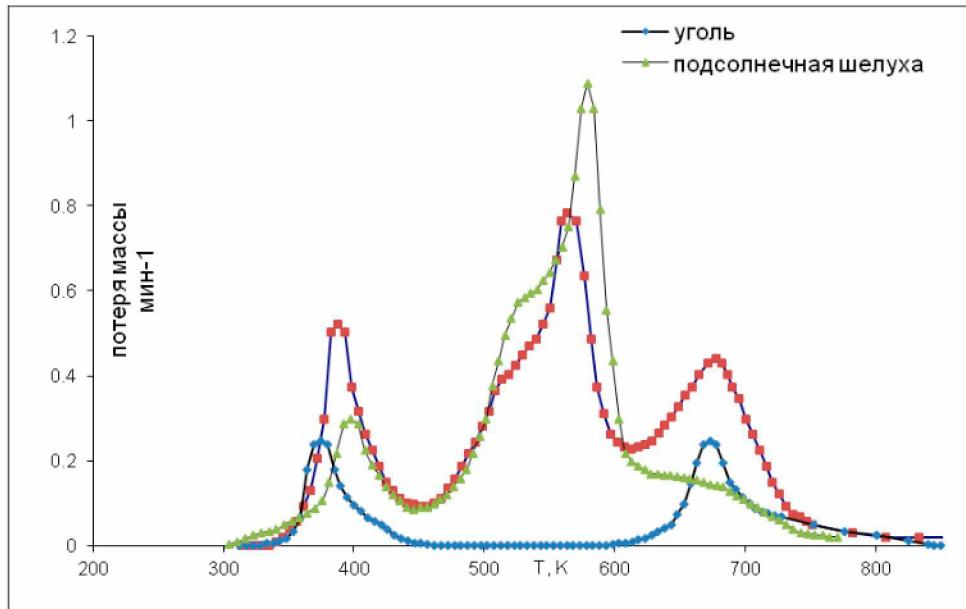


Рисунок 1 – Спектральная функция совместного разложения смеси угля и шелухи подсолнечника

характеризуется четырьмя параметрами: положением максимума, интенсивностью, шириной и долей Лоренцева контура (формой полосы). Суперпозицией N элементарных полос является спектральная функция, которая аппроксимирует экспериментальную кривую (рисунок 1).

В работе была использована единая система видоизменения модификации и комбинирования базовых функций пиков для получения наиболее универсальных феноменологических моделей аналитических сигналов. Общее число четырехпараметрических моделей может составлять около тысячи. В данной работе был применен апробированный способ дискриминации моделей, из системы моделей, и построение моделей наиболее пригодных для описания группы аналитических пиков термогравиметрических данных (для пиков термогравиметрии (ТГ) и дериватограмм (ДТГ)). Для решения этой задачи принимали в рассмотрение детальные характеристики свойств пика как для целей предварительного исследования диапазона вариации формы той или иной группы аналитических пиков, так и при априорной оценке значений параметров модели при аппроксимации конкретного экспериментального сигнала.

На предварительном этапе сравнивали способы характеристики групп экспериментальных сигналов – в данной работе использовали определенные параметры серий аналитических сигналов: скорость потери массы, потеря массы, T_{\max} термодеструкции, скорость подъема температур, температурные области термолиза. Для оценки параметров сигналов использовали первичную обработку сигнала (сглаживание, учет базовой линии) и, далее оценивали параметры сигнала с помощью программы «Scientist» в соответствии с процедурой, описанной выше.

Для каждой серии сигналов были найдены диапазоны варьирования, среднее значение параметров и соответствующие им стандартные отклонения. На основании диапазона варьирования параметров была выбрана группа феноменологических моделей, которые позволяют наиболее оптимально описывать диапазон варьирования экспериментальных пиков. Далее проводилась аппроксимация отдельных пиков в серии, по результатам которой делался окончательный вывод о наиболее адекватных моделях для данной группы пиков.

Таким образом, на данном этапе работы был применен разработанный и опробованный ранее Португальскими партнерами метод анализа данных термогравиметрии, основанный на динамике конверсии отдельных структурных фрагментов использованных индивидуальных компонентов, так называемый *online мониторинг* конверсии структурных составляющих (ряда псевдо-макро-фрагментов органической массы различных типов углеродсодержащего сырья).

Примеры деконволюции термограмм с использованием программы SCIENTIST®3.0 MicroMath® для каменноугольного сырья и сырья растительного происхождения приведены на рисунке 2 для шелухи подсолнечника и на рисунке 3 для угля.

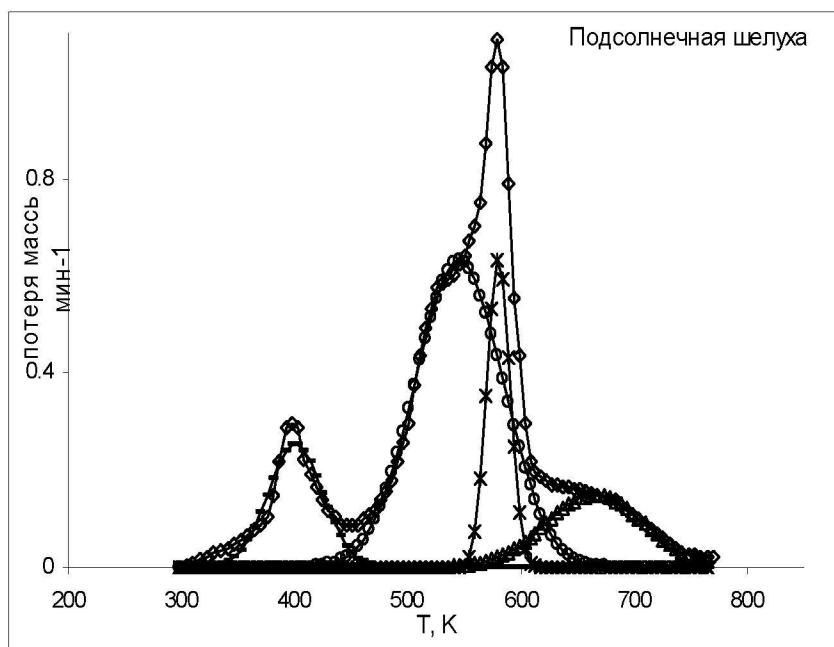


Рисунок 2 – Дифференциальная термогравиаметрическая кривая изменения массы подсолнечной шелухи

По результатам ТГ–ДТГ анализа для термолиза ПШ проявляются два пика основного разложения биомассы. Несмотря на некоторое перекрывание пиков, с помощью предложенного подхода их можно разделить и охарактеризовать.

Органическая масса твердых органических материалов угля представляет собой термодинамически не стабильные образования, которые претерпевают глубокие превращения при нагревании. Перенос закономерностей превращения высокомолекулярных соединений на поведение органической составляющей РШ и ПШ при нагревании недостаточно правомерно из-за сложности строения этой органической массы и многообразия взаимодействий, протекающих при ее переработке.

При нагревании до 350 К выделяются физически связанные влага и адсорбированные газы (диоксид углерода, метан, компоненты воздуха), далее происходит выделение связанный воды в структуре угля (пик с T_{\max} при 355 К).

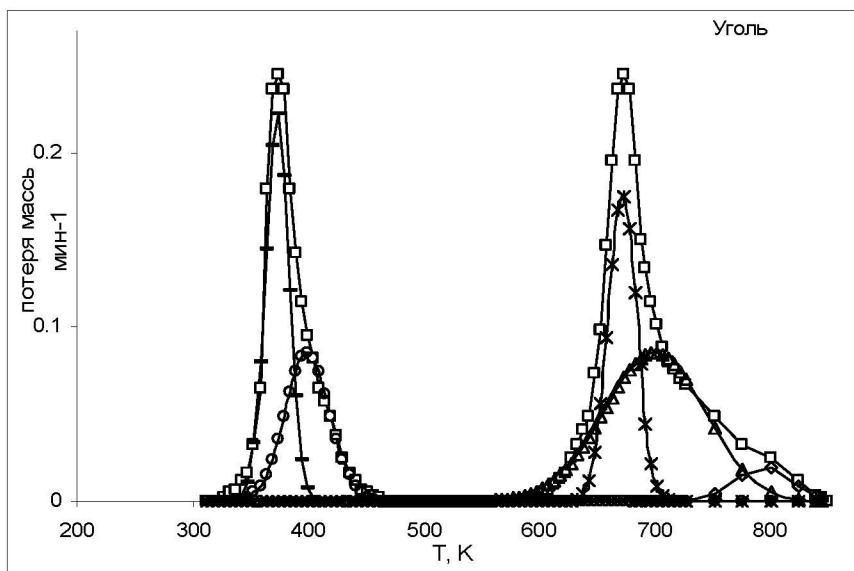


Рисунок 3 – Дифференциальная термогравиаметрическая кривая изменения массы угля

Термодеструкцию органической массы угля можно условно разделить на деструкцию отдельных структурных фрагментов органической массы угля: ОМ1 – представлен пиком средней интенсивности с T_{\max} при 400 К, ОМ2 – представлен достаточно интенсивным пиком с T_{\max} при 425 К, ОМ3 – интенсивный пик с T_{\max} при 670 К. В целом, термические превращения ОМУ начинаются при температурах около 625 К с выделения некоторого количества воды и диоксида углерода, образующихся при расщепление химических связей на концевых участках макромолекул угля. Глубоких изменений внутренней структуры органической массы еще не происходит. При температурах выше 650 К начинается основное разложение органической массы угля. Макромолекулы расщепляются с образованием коротко живущих свободных радикалов, претерпевающих рекомбинацию и переходящие при этом в стабильные системы. Глубокое разложение органической массы, выделение жидкого в обычных условиях продуктов (смол) завершается при температуре около 800 К.

С помощью программы «Scientist» полученные термогравиаметрические кривые были разложены на отдельные пики и проанализированы. После деконволюции проявляются три пика основного разложения биомассы, которые однозначно относятся к разложению гемицеллюлозы, целлюлозы, и лигнина в составе подсолнечной шелухи, протекающие соответственно в температурных интервалах 290-420, 420-600 и 620-700 К. И таким образом, при анализе ДТГ подсолнечной шелухи выделяются четыре области:

- 1) при 330-470 К с максимумом ~ 400 К – область потери влаги %;
- 2) при 430-670 К с максимумом ~ 550 К – процесс распада гемицеллюлозы;
- 3) при 550-620 К с максимумом ~ 580 К – стадия деструкции целлюлозы;
- 4) при 555-770 К с максимумом ~ 670 К – термодеструкция лигнина.

Полученные данные для термолиза шелухи подсолнечника находятся в полном соответствии с устоявшимися представлениям о термолизе биомассы широко известны из литературы. Во время пиролиза биомассы взаимодействия компонентов не установлено, компоненты биомассы ведут себя независимо друг от друга.

На основании проведенного анализа были определены температурные области проведения процесса карбонизации для выбранных источников сырья. Получены карбонизаты и проведен анализ их выхода и структуры. Результаты исследования представлены в таблице, соответственно, для карбонизатов рисовой шелухи.

Выход продукта при карбонизации АК и РШ в зависимости от температуры карбонизации

Образец	Абрикосовой косточки					
Температура карбонизации, °C	300	350	400	450	500	550
Потеря массы Δm , % масс.	30,1	40,4	44,9	53,1	65,6	67,9
Образец	Абрикосовой косточки					
Температура карбонизации, °C	600	650	700	750	800	850
Потеря массы Δm , % масс.	70,3	72,9	75,0	75,3	75,5	75,6
Образец	Рисовая шелуха					
Температура карбонизации, °C	300	350	400	450	500	550
Потеря массы Δm , % масс.	20,1	22,3	26,4	30,7	35,4	40,7
Образец	Рисовая шелуха					
Температура карбонизации, °C	600	650	700	750	800	850
Потеря массы Δm , % масс.	45,8	51,6	55,2	56,4	56,8	57,1

Таким образом, по мере протекания со-термолиза реализуется ряд параллельно-последовательный процессов с образованием промежуточных неустойчивых продуктов: происходит прямой их переход в твердое состояние; систематическое уменьшение массы твердого остатка; изменение выхода газовой и парогазовой фазы; возникновение, нарастание и исчезновение жидкой фазы.

На всех стадиях процесса эти фазы взаимодействуют между собой и каждая из них вовлекается в поликонденсационные процессы, приводящие к образованию новых жидких, твердых и газовых фаз, претерпевающих превращения на последующих стадиях со-термолиза.

Характер разрушения химических связей при термическом разложении в большей мере зависит от скорости нагревания. При медленном нагреве избирательно разрушаются наименее прочные связи. При большой скорости нагревания термодеструкция компонентов ускоряется, но отстает от темпа повышения температуры поэтому сдвигается в область более высоких температур. При перегреве сырья одновременно разрываются и слабые, и более прочные связи. Поэтому разрушение исходной органической массы приобретает более случайный характер. При этом, естественно, образуются более крупные осколки молекул, из которых формируются тяжёлые фракции жидкой фазы смол, главным образом асфальтены, обогащённые кислород- и азотсодержащими компонентами. Наибольшее количество ненасыщенных и нестабильных продуктов разложения образуется в диапазоне 350–500°C. При этом для органических отходов, органическая масса которых содержит наибольшее число менее прочных химических связей, максимум интенсивности образования нестабильных продуктов смещен в зону низких температур. По мере увеличения степени ароматичности этот максимум смещается в область более высоких температур.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Бурханов Б.Ж., Жолбаева Г.А. Ликвидация нефтяных разливов с помощью растительных отходов // Научно-технологическое развитие нефтегазового комплекса: тез. докл. науч.-техн. конф. – М.: Наука, 2004. – С. 411-417.
- [2] Кинле Х., Базер Э. Активные угли и их промышленное применение. – Л.: Химия, 1984. – 215 с.
- [3] Фенелонов В.Б. Пористый углерод. – Новосибирск: ИК СО РАН, 1995. – 513 с.
- [4] Беляева Е.Ю., Беляева Л.Е. Применение целлюлозы в решении экологических проблем // Химия в интересах устойчивого развития. – 2000. – № 8. – С. 755-761.

REFERENCES

- [1] Burkhanov B.Zh., Zholbaeva G.A. *Nauchno-tehnologicheskoe razvitiye neftegazovogo kompleksa: nauch.-techn. konf.*, M: Nauka, **2004**, 411-417 (in Russ.).
- [2] Kinle X., Bazer E. *Chimiya*, **1984**, 215 (in Russ.).
- [3] Fenelonov V.B. *Novosibirsk: IK CO RAN*, **1995**, 513 (in Russ.).
- [4] Belyaeva E.Y., Belyaeva L.E. *Chimiya v interesah ustoychivogo razvitiya*, **2000**, 8, 755-761 (in Russ.).

ҚАТТЫ ФАЗАЛЫ СОРБЕНТТЕРДІ ТАЛДАУДЫҢ ТЕРМОГРАВИМЕТРИЯЛЫҚ ӘДІСІМЕН ЗЕРТТЕУ

**М. Ж. Мамбетова, Ш. Е. Габдрашева, А. Джубаншакалиева,
Г. Есен, М. И. Тулепов, С. Б. Любчик, З. А. Мансуров**

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

Тірек сөздер: қатты фазалы сорбенттері, термогравиметрия көміртекті наноқұрылымды, көміртекті матрицаны интеркалирлеу, адсорбция.

Аннотация. Со-термолиздің ағын мөлшері бойынша аралық тұрақты емес өнімдердің түзілуімен паралельді-тізбекті процестер орындалатыны термогравиметрия әдісімен белгіленеді: олардың тікелей қатты құйге ауысуы жүреді; қатты қалдық массаларының жүйелік кішірейтілуі; газды және парогазды фазалар шығуның өзгеруі; сұйық фазалардың пайда болуы, өсіу және жойылуы. Процестің барлық кезеңдерінде бұл фазалар өзара әрекеттеседі және олардың әрқайсысы жана сұйық, қатты және газды фазалардың пайда болуына алып келетін, со-термолиздің соңғы кезең айналымына үшіншілік процестерге енеді.

Поступила 15.09.2014г.