

## НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ КАРБОНИЗОВАННЫЕ МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СОРБЕНТЫ

Республика Казахстан занимает одно из первых мест в мире по залежам урановых руд, пластовые воды некоторых нефтяных и угольных месторождений содержат наибольшее количество радионуклидов, радиоактивное загрязнение происходит и при разработке некоторых месторождений фосфоритов, черных, цветных и благородных металлов. Радиоактивные изотопы могут попадать в окружающую среду вследствие выпадения радиоактивных частиц из атмосферы на поверхность земли вместе с осадками. Помимо этого, большую опасность представляют тяжелые элементы со специфическими токсическими свойствами, так как, попадая в атмосферу, природные воды, почвы, в организм человека, животных и растений, они накапливаются и могут привести к необратимым изменениям в биосфере. Загрязнение биосферы приводит к загрязнению природных вод токсичными тяжелыми и радиоактивными элементами. В связи с изложенным важное значение в области охраны окружающей среды приобретают методы очистки природных и сточных вод от токсичных и радиоактивных элементов [1].

Одним из эффективных и распространенных методов очистки являются метод сорбционного выделения элементов. Для осуществления сорбции элементов не требуется высоких температур, сложного оборудования [2]. Промышленные сор-

бенты на основе активированных углей получают из различных видов органического сырья: каменных и бурых углей, антрацита, торфа, древесины и продуктов ее переработки, материалов животного происхождения [3].

Нетрадиционным сырьем, которое еще не нашло применения, является шелуха, рисовая солома, пшеничные отруби и т.д., которые являются отходами производства. Активированный уголь на основе растительного сырья – дешевый легкодоступный сорбент, отличающийся высокой пористостью [4].

Сорбенты на основе растительного сырья представляют интерес. В настоящее время углеродные сорбенты широко используются в промышленности, медицине и фармацевтике [5].

Ниже приведены результаты исследования сорбции ионов тяжелых металлов и радиоактивных изотопов сорбентами на основе карбонизованного растительного сырья, именуемыми в дальнейшем СКРС-1. Особенностью растительного сырья является его ежегодное возобновление и экологическая чистота, а рассматриваемые СКРС-1 – отход сельского хозяйства.

**Экспериментальная часть.** Карбонизация растительного сырья проводилась во вращающемся стальном реакторе при 250–900 °C в течение 5–60 мин в инертной среде [4].

Содержание углерода в исследуемых образцах определялось методом, основанном на сжигании навески образца в токе очищенного от примесей кислорода (избыток) с последующим взаимодействием образовавшегося диоксида углерода с  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ . Процентное содержание углерода рассчитывалось по навеске получившегося карбоната бария.

ЭПР-спектроскопическое исследование карбонизованных образцов проводилось на модернизированным ЭПР спектрометре, работающем в 3 см диапазоне длин волн. Частота модуляций магнитного спектрометра составляла 500 Гц.

Электронно-микроскопическое исследование проводилось в электронном микроскопе JEM-100cx STM с рабочим напряжением 100 кВ.

Изучение влияние pH раствора, времени контакта и методов активации на сорбционные свойства карбонизованных материалов проводилось в статических условиях. Для создания кислой и щелочной среды в водный раствор, содержащий элементы, добавляли по каплям HCl и NaOH. Достижение необходимого значения pH регистрировалось с помощью pH-метра.

0,5 г полученного карбонизованного сорбента помещали в полиэтиленовый стакан емкостью 100 см<sup>3</sup> с плотно закручивающейся крышкой, приливали 50 см<sup>3</sup> приготовленного модельного раствора, содержащего 0,1 мкг/см<sup>3</sup> следующих элементов: Cr, Ni, Zn, Cd, Sn, Au, Pb, Sr, Cs.

По окончании опыта проводили фильтрацию с помощью бумажного фильтра. Далее фильтрат

анализировался на изотопы Pb, Sr, Cs методом масс-спектрометрии с индуктивно связанный плазмой (ИСП-МС).

Остаточное содержание ионов Cr, Ni, Zn, Cd, Sn в растворе после сорбции определялось методом атомно-абсорбционной спектроскопии (AAS).

**Результаты и их обсуждение.** Из рис. 1 видно, что рост содержания углерода не является монотонным, из чего следует, что в зависимости от температурного интервала причины этого явления различны. При сравнительно низких температурах нагревания происходит преимущественно пиролитическое отщепление воды, а при более высоких — отщепление низкомолекулярных углеродсодержащих продуктов и различных смол.

В ходе дальнейшего исследования было проведено ЭПР-спектроскопическое изучение синтезированных углеродных материалов (рис. 2, 3).

Спектр исходного образца растительного сырья имел следующие параметры: концентрация свободных радикалов (КСР)  $N = 4,8 \cdot 10^{15}$  спин/г, ширина линий ЭПР  $\Delta H = 8,7$  э и g-фактор составляет 2,0036. Уже при температуре карбонизации 250°C величина КСР возросла на два порядка, а  $\Delta H$  сузилась до 6,5 э. В ходе дальнейшего роста температуры КСР продолжает расти и достигает максимума при 500°C  $N = 2,1 \cdot 10^{19}$  спин/г, а  $\Delta H$  и g уменьшаются до 4,2 и 2,0026 э. При повышении карбонизации 600°C наблюдается малый минимум значения КСР (см. рис. 3). При повышении температуры до 650°C величина КСР возрастает

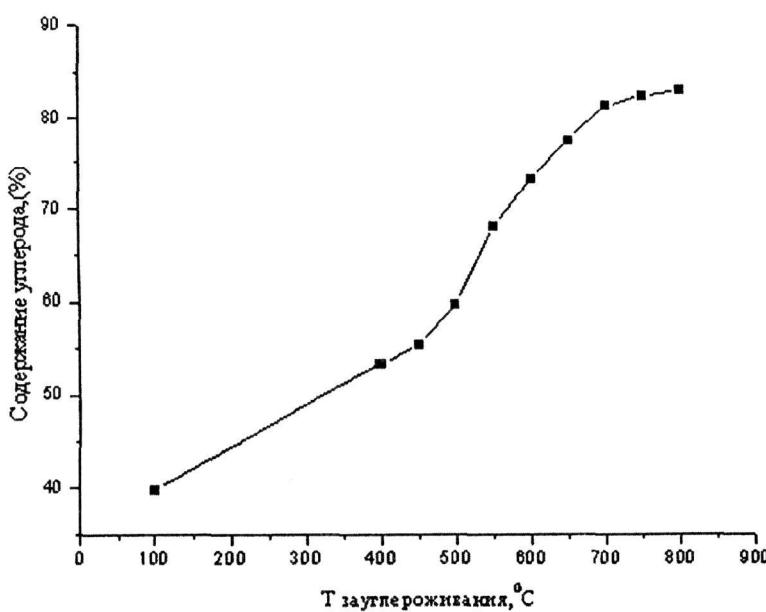


Рис. 1. Зависимость содержания углерода от температуры карбонизации

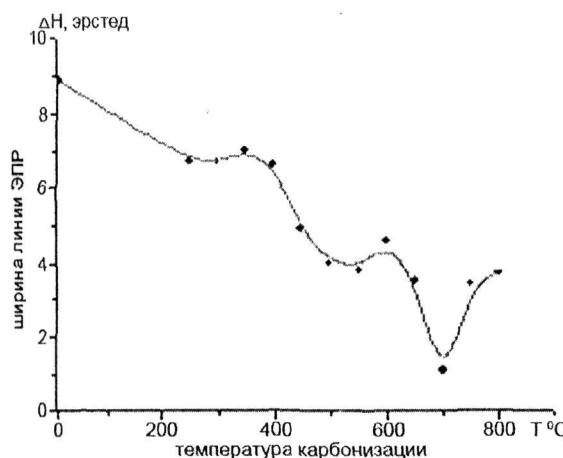


Рис. 2. Зависимость ширины линий ЭПР от температуры карбонизации СКРС-1

в 2 раза, по сравнению со значением N при 600°C, а ширина линий ЭПР уменьшается до  $\Delta H = 3,5$  э. Однако при увеличении температуры еще на 50°C происходят неожиданно резкие изменения параметров ЭПР-спектра: концентрация свободных радикалов уменьшается в 1400 раз, ЭПР линия сужается до  $\Delta H = 1,1$  э. При 750°C опять наблюдается рост КСР (в 7 раз) и ширины линии ( $\Delta H = 3,4$  э).

Интересно проследить изменение значения g-фактора образцов с ростом температуры: g-фактор исходного образца растительного сырья соответствует высушенному биологическому материалу. С ростом температуры карбонизации наблюдается уменьшение g-фактора. Это связано с тем, что в ходе карбонизации происходит выделение водорода и кислорода, в том числе в качестве влаги, с последующим образованием поликонденсированных систем, что, в свою очередь,

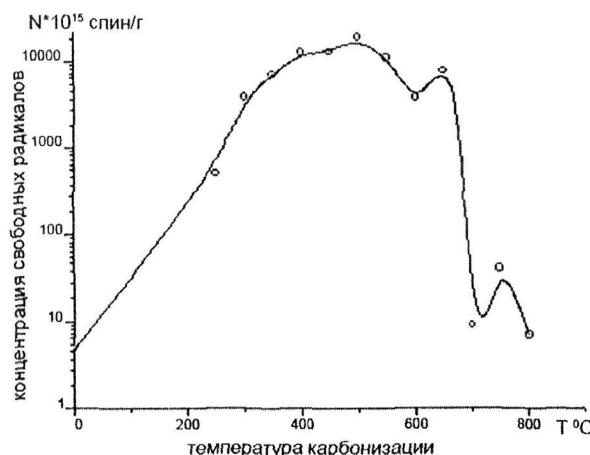


Рис. 3. Зависимость концентрации свободных радикалов от температуры карбонизации СКРС-1

приводит к увеличению содержания углерода в образце. Это способствует образованию графитовых плоскостей. g-фактор в ходе карбонизации уменьшается от 2,0033 (250°C) до 2,0023 (800°C).

Естественно, процессы образования поликлинических систем и графитовых плоскостей предполагают общее уменьшение КСР с ростом температуры карбонизации [9]. Однако авторы предположили, что резкое изменение параметров ЭПР-линий в интервале температур 700°C связано с образование наноструктурированной морфологии.

С целью подтверждения этого предположения было проведено электронно-микроскопическое исследование, которое выявило наличие сложных морфологических образований (рис. 4), имеющих наноразмерную структуру и определяющих, как следствие, высокую удельную поверхность материала.

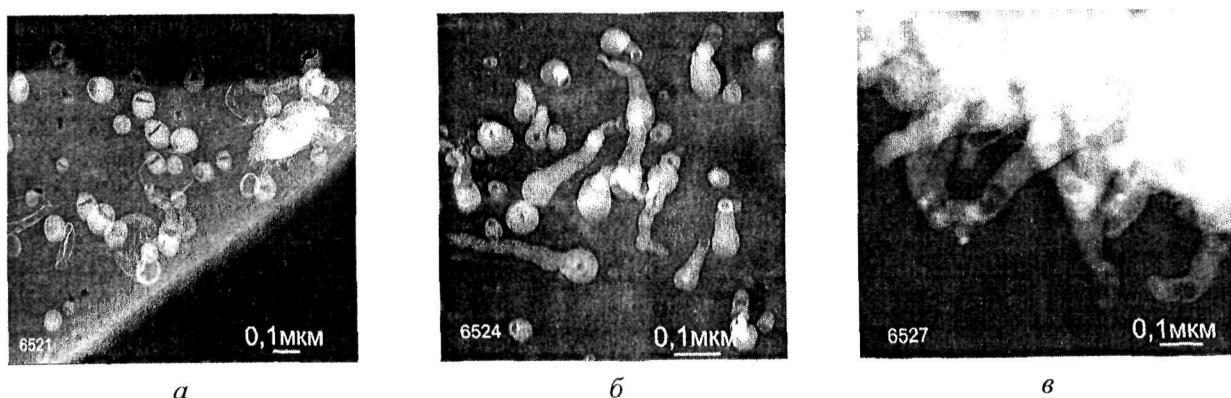


Рис. 4. Электронно-микроскопические снимки образцов СКРС-1, карбонизированных при: а – 450°C (положение зародышей); б – 650°C (начало роста «луковичных» трубок на частице); в – 750°C (сформировавшиеся нанотрубки на краю частицы)

При температурах до 450–500°C в образцах преобладают облачно-увалевые морфоструктуры углеродистого вещества, в обломках вещества появляются поры, иногда они являются следами вспучивания внутри частиц. Отмечаются пластинчатые, трубчатые, дендритовые и правильные кристаллографические формы частиц. При дальнейшем повышении температуры синтеза дополнительно отмечаются различные формы оболочечных и волокнистых частиц. Таким образом, присутствуют все морфологические формы частиц, образующиеся при карбонизации других растительных матриц [10].

Особенностью углеродного материала СКРС-1 является появление при 450°C на частицах слабо различимых округлых частиц, из которых при 650 и 750 °C образуются уникальные нанотрубки с «луковицей» у основания.

Процессы, происходящие в веществе образца при 700°C, приводят к угнетению роста нанотрубок этого вида, а при температурах 800°C и выше их образование не наблюдается.

Была исследована зависимость сорбционных свойств синтезированных наноуглеродных материалов от температуры процесса, времени контакта и типа активирующего агента по отношению к радиоактивным изотопам – цезий-137 ( $^{137}\text{Cs}$ ), стронций-90 ( $^{90}\text{Sr}$ ), свинец-210 ( $^{210}\text{Pb}$ ) и ионам токсичных металлов – Sn, Ni, Cd, Cr, Zn.

Исследование кинетики сорбции проводилось на углеродных материалах, полученных при температуре карбонизации 600, 700, 800°C, прошедших активацию 10% раствором аммиака при pH 7. На рис. 5 и 6 представлены результаты сорбции элементов, синтезированных при 600°C.

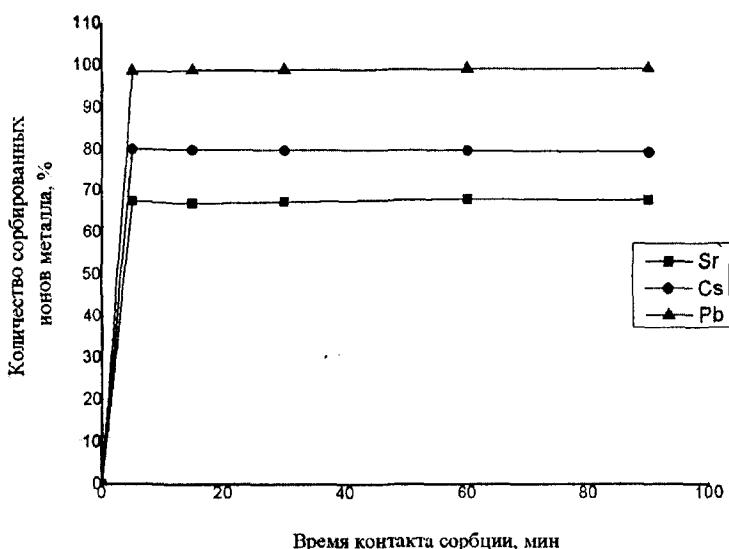


Рис. 5. Влияние времени контакта на процесс сорбции изотопов свинца, цезия и стронция

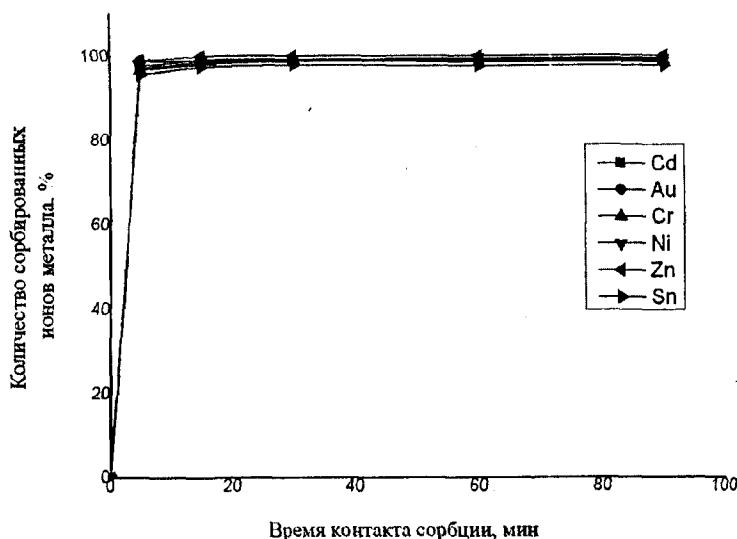


Рис. 6. Зависимость сорбции ионов тяжелых металлов от времени контакта

Установлено, что все изучаемые элементы количественно сорбируются активированным сорбентом в первые 5 мин проведения эксперимента и степень сорбции практически не зависит от температуры карбонизации СКРС-1 при данных условиях проведения эксперимента.

В табл. 1 и 2 показаны зависимости степени сорбции от pH для каждого элемента только на активированном сорбенте (СКРС-1<sub>акт.</sub>-H<sub>2</sub>O), отображающие тем не менее общий характер зависимостей для других активированных сорбентов (СКРС-1<sub>акт.</sub>-NH<sub>3</sub>, СКРС-1<sub>акт.</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).

Таблица 1. Зависимость степени сорбции радиоактивных элементов от pH и температуры карбонизации СКРС-1, активированных водой (дистиллят). Время сорбции 30 мин

Элемент	рН										Температура карбонации, °C
	1,5	3	4	6	7	8	9	10	11	11,5	
Степень сорбции, %											
Sr	37,0	40,1	48,0	56,7	55,2	66,7	69,7	69,4	70,2	70,5	500
Cs	16,1	73,9	73,6	73,6	74,2	74,0	74,2	74,0	74,1	74,0	
Pb	12,8	81,0	93,4	99,3	99,2	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	
Sr	35,8	48,0	51,6	57,5	60,4	59,7	64,9	65,0	65,7	—	600
Cs	17,0	76,5	76,4	75,9	74,8	76,4	76,2	76,5	76,8	—	
Pb	13,1	84,4	90,9	97,7	99,2	100,0	100,0	100,0	100,0	—	
Sr	37,5	44,6	49,0	63,4	61,9	63,4	75,3	76,3	76,6	74,1	700
Cs	19,8	79,0	78,8	79,1	78,4	78,8	79,0	78,5	78,3	78,8	
Pb	22,8	92,0	93,2	98,6	99,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	
Sr	36,7	43,0	50,5	64,7	66,4	69,2	72,0	72,0	—	—	800
Cs	15,0	75,4	78,3	79,4	79,3	80,8	80,0	80,0	—	—	
Pb	12,0	83,0	95,1	98,8	100,0	100,0	100,0	100,0	—	—	

Таблица 2. Зависимость степени сорбции ионов токсичных элементов от pH и температуры карбонизации СКРС-1, активированных водой (дистиллят). Время сорбции 30 мин

Элемент	рН										Температура карбонации, °C
	1,5	3	4	6	7	8	9	10	11	11,5	
Степень сорбции, %											
Cr	9,3	77,9	78,1	82,1	94,7	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	500
Ni	12,7	82,8	83,4	91,0	94,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	
Zn	23,0	52,0	70,8	90,1	90,3	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	
Cd	18,8	81,1	83,2	92,6	92,6	98,7	99,5	100,0	99,3	100,0	
Sn	18,3	77,4	81,8	82,6	86,1	93,0	93,5	87,6	95,7	81,8	
Cr	10,0	80,2	81,3	82,9	97,5	97,7	100,0	100,0	100,0	—	600
Ni	15,9	84,6	85,8	90,9	95,5	98,1	100,0	100,0	100,0	—	
Zn	22,6	51,7	73,6	90,4	99,4	100,0	100,0	100,0	100,0	—	
Cd	11,2	83,7	84,6	91,7	94,1	96,6	100,0	100,0	100,0	—	
Sn	26,6	79,7	80,4	80,3	93,8	93,7	93,1	90,1	87,2	—	
Cr	17,3	82,0	85,0	87,0	88,8	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	700
Ni	21,4	88,1	89,6	94,0	98,9	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	
Zn	22,5	51,9	72,0	94,3	97,9	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	
Cd	24,6	87,6	91,0	93,6	91,6	98,9	100,0	100,0	100,0	100,	
Sn	22,9	86,1	83,5	83,8	81,0	94,0	94,5	93,6	91,5	81,0	
Cr	9,3	81,0	83,5	89,1	92,9	100,0	100,0	100,0	—	—	800
Ni	12,0	86,5	90,1	94,0	95,0	100,0	100,0	100,0	—	—	
Zn	21,9	20,0	73,1	92,4	97,7	100,0	100,0	100,0	—	—	
Cd	14,0	85,0	87,3	94,4	96,1	98,7	100,0	100,0	—	—	
Sn	13,6	84,0	84,6	85,5	93,6	96,4	96,9	96,9	—	—	

**Сорбционные свойства активированных сорбентов по отношению к Sn, Ni, Cd, Cr, Zn.** Экспериментально установлено, что с увеличением pH до 8 степень сорбции Ni, Cd, Cr, Zn растет и достигает 100 %, при дальнейшем повышении pH до 12 она остается постоянной. В отличие от этих элементов у Sn степень сорбции растет при pH от 1,5 до 7–8, затем после pH > 8 она снижается. Степень сорбции этих элементов не зависит от метода активации карбонизованных сорбентов и температуры карбонизации.

**Сорбционные свойства активированных сорбентов по отношению к радиоактивным элементам – цезий-137 ( $^{137}\text{Cs}$ ), стронций-90 ( $^{90}\text{Sr}$ ), свинец-210 ( $^{210}\text{Pb}$ ).** У Sr<sub>стабильный</sub> ( $^{90}\text{Sr}$ ) степень сорбции постепенно возрастает в интервале 1,5–11 и достигает 87,7 % для карбонизованного сорбента, активированного  $\text{H}_2\text{O}_2$  (700°C). Для карбонизованного сорбента, активированного СКРС-1<sub>акт.</sub> –  $\text{NH}_3$ , характер зависимости степени сорбции от pH тот же, но имеет место зависимость ее от температуры карбонизации: максимальная степень сорбции наблюдается при температуре карбонизации 400 °C и составляет 86,4 %.

Из всех исследуемых элементов Cs<sub>стабильный</sub> ( $^{137}\text{Cs}$ ) отличается плохой сорбируемостью на активированных СКРС-1. Максимальная степень сорбции Cs<sub>стабильный</sub> ( $^{137}\text{Cs}$ ) составляет ~ 80 % при pH 3 и остается постоянной до pH 11,5 для активированного сорбента (СКРС-1<sub>акт.</sub> –  $\text{H}_2\text{O}$ ). Для активированного сорбента (СКРС-1<sub>акт.</sub> –  $\text{NH}_3$ ) степень сорбции Cs<sub>стабильный</sub> ( $^{137}\text{Cs}$ ) достигает максимума при pH 3 и до pH 10 практически не меняется, а выше pH 10 она опять возрастает и степень сорбции зависит от температуры карбонизации сорбента, активированного аммиаком.

Возможно, чтобы повысить сорбционную активность карбонизованного сорбента по цезию, необходимо проводить сорбцию в более щелочной области (pH > 12) или модификацией карбонизованного сорбента методом пропитки раствором гексацианоферратом калия и никеля с проведением процесса сорбции при pH 5–11, что позволит селективно сорбировать цезий даже из засоленных растворов (140 г/дм<sup>3</sup>).

Что касается Pb<sub>стабильный</sub> ( $^{210}\text{Pb}$ ), то его поведение при тех же условиях проведения экспериментов сравнимо с поведением токсичных элементов. С увеличением pH до 7 степень сорбции Pb<sub>стабильный</sub>

( $^{210}\text{Pb}$ ) возрастает, достигая максимума – 100 % и остается постоянной при pH от 7 до 11,5.

Степень сорбции Pb<sub>стабильный</sub> ( $^{210}\text{Pb}$ ) не зависит от метода активации карбонизованных сорбентов и температуры карбонизации.

Таким образом, были найдены оптимальные параметры синтеза углеродных сорбентов СКРС-1.

Содержание углерода в образцах растет с ростом температуры карбонизации и достигает 85 % мас. при 850°C.

ЭПР-спектроскопическое исследование показало, что с ростом температуры карбонизации происходит уменьшение g-фактора. Это связано с тем, что в ходе карбонизации выделяются водород и кислород, в том числе в качестве влаги, с последующим образованием поликонденсированных систем, что, в свою очередь, приводит к увеличению содержания углерода в образце. Это способствует образованию графитовых плоскостей. g-фактор в ходе карбонизации уменьшается от 2,0033 (250°C) до 2,0023 (800°C).

Было отмечено, что в ходе карбонизации при 650–700°C резко уменьшается концентрация свободных радикалов на 3 порядка. ΔH также уменьшается от 3,5 до 1,1 э в этом интервале температур. При увеличении температуры процесса на 50°C КСР увеличивается в 7 раз, а ширина линии ЭПР возрастает до 3,4 э.

Проведенное электронно-микроскопическое исследование выявило образование сложных морфологических образований – уникальных нанотрубок с «луковицей» у основания.

Исследована сорбционная способность полученных углеродных материалов для извлечения радиоактивных изотопов стронция, цезия и свинца и ионов ряда токсичных металлов.

Изучено влияние различных факторов (времени контакта, температуры карбонизации СКРС-1, типа активирующего агента, pH среды) на степень сорбции. Установлено, что все изучаемые элементы количественно сорбируются активированным сорбентом в первые 5 мин проведения эксперимента и степень сорбции практически не зависит от температуры карбонизации СКРС-1 при данных условиях. Отмечено, что степень сорбции ионов токсичных металлов не зависит от метода активации карбонизованных сорбентов и температуры карбонизации и в промежутке температур 400–800°C практически не меняется. Экспериментально установлено, что с

увеличением рН до 8 степень сорбции Ni, Cd, Cr, Zn растет и достигает 100 %, при дальнейшем увеличении рН до 12 она остается постоянной. В случае же Sn степень сорбции растет до рН 8, достигая 92–96 % в зависимости от условий, а затем происходит снижение. Для Pb<sub>стабильный</sub> (<sup>210</sup>Pb) наблюдается такая же зависимость, как и для токсичных металлов, при одинаковых условиях эксперимента. Степень сорбции свинца растет до рН 7, достигая 100 %, и остается без изменений при дальнейшем повышении рН 11,5. В случае стронция наблюдается монотонный рост степени сорбции в ходе увеличения рН до 11,5 и максимальное значение 87,7 % наблюдается в случае углеродного материала, полученного при 700°C и активированного пероксидом водорода. Из всех исследуемых элементов Cs<sub>стабильный</sub> (<sup>137</sup>Cs) отличается плохой сорбируемостью на активированных СКРС-1. Максимальная степень сорбции Cs<sub>стабильный</sub> (<sup>137</sup>Cs) составляет ~ 80% при рН 3 и остается постоянной до рН 11,5 для активированного сорбента (СКРС-1<sub>акт.</sub> -H<sub>2</sub>O). Для активированного сорбента (СКРС-1<sub>акт.</sub> -NH<sub>3</sub>) степень сорбции Cs<sub>стабильный</sub> (<sup>137</sup>Cs) достигает максимума при рН 3 и до рН 10 практически не меняется, а выше рН 10 она опять возрастает и степень сорбции зависит от температуры карбонизации сорбента, активированного аммиаком.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Мансурова Р.М. Физико-химические основы синтеза углеродсодержащих композиций. Алматы, 2001.
2. Мансурова Р.М. Термокатализитический и термический синтез углеродсодержащих сорбентов, огнеупоров, негорючих композиций и катализаторов: Докт. дис. Алматы, 2001.
3. Mansurov Z.A., Zhilybayeva N.K., Tazhenova G.K., e. a. Carbonized sorbents on the basis of walnut shells, grape kernels and apricot stones. Internat. Conf. "Carbon'03", Spain, 2003.
4. Мансурова Р.М. Углеродсодержащие композиции // Химия и химическая технология. Современные проблемы. 2000. Алматы, 2001. С. 152-175.

5. Мансуров З.А. , Жылбыева Н.К. , Уалиева П.С., Мансурова Р.М. Получение и свойства сорбентов растительного сырья // Химия в интересах устойчивого развития. 2002. №10. С. 339-346.
6. Таипова Р.А. , Мансурова Р.М. , Мансуров З.А. Карбонизованные сорбенты на основе рисовой шелухи и рисовой сечки // Вестник КазНУ. 2004. С. 91.
7. Чумикова М. , Емурганов М. , Кабылаков Д. , Мансурова Р.М. Углеродсодержащие сорбенты для очистки промышленных сточных вод // Тезисы докладов 59-й Республиканской научно-практической конференции молодых ученых и студентов по прикладным вопросам химии. Алматы, 2005.
8. Yemuranov M.M., Biisenbayev M.A., Kabylkakov D., e. a. Enterosorbents on the Basis of Nanocarbon Composite Materials. Internat. symposium «Carbons for a Greener Planet», State College, Penn, USA, 24-26 May 2005.
9. Шабанова Т.А., Антонюк В.И., Заишвара О.В. и др. Изучение структур углеродистого вещества сорбентов методами электронной микроскопии, РФА и ЭПР-спектроскопии // Вестник КазНУ. Сер. хим. 2004. № 4(36). С. 462-466.
10. Мансуров З.А., Шабанова Т.А., Мансурова Р.М. Морфология микро-nano-частиц карбонизированного растительного сырья // Вестник КазНУ. Сер. хим. 2004. № 2(34). С. 129-135.

## Резюме

Өсімдік негізінде шикізаттарды карбониздеу арқылы алғынған көміртекti материалдардың физика-химиялық зерттеулері нәтижелері келтірілген (элементтік анализ, электрондық микроскопия, ЭПР-зерттеу). Зерттеудің екінші сатысында алғынған материалдардың токсикалық және радиоактивті элементтерді сорбциялау кабілеті анықталды. Карбониздеу температурасы, сорбциялау уақыты, активтеуші реагенттің табигаты, ортаның pH-ы сияқты факторлардың өсері зерттелінді.

## Summary

The physical-chemical investigation (element analyses, electron microscopy, ESR-investigation) of carbon material, synthesized by carbonization of vegetative raw material, was carried out. Second step of research work was sorption investigation of ions of toxic metals and radioactive compounds. Influence of various factors (carbonization temperature, sorption time, nature of activating agent and pH of solution) was determined.

<sup>1</sup>Институт проблем горения;

<sup>2</sup>Физико-технический институт

Поступила 2.03.06г.