

Байзакова Г.Л.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КАРБОНИЗАТОВ ИЗ СТЕБЛЕЙ ШЫРАЛЖЫНА (ARTEMISIA DRACUNCULUS-L) ДЛЯ УЛАВЛИВАНИЯ ВРЕДНЫХ ГАЗОВ

G.L. Baizakova

USE OF CARBONIZAT FROM STEMS OF ARTEMISIA DRACUNCULUS-L FOR COLLECTION OF HARMFUL GASES

УДК: 662.732.661.183

Проведен пиролиз стеблей Шыралжына при разных температурах (400 – 800 °С) и определена адсорбционная активность карбонизата по I₂, Cl₂, Br₂ и SO₂. Были сняты ИК спектры исходного сырья, карбонизата и карбонизата после поглощения им хлора. Показано появление пика в области 800 – 700 см⁻¹ ответственного за колебания C – Cl связи.

Pyrolysis of stems of Artemisia Dracunculus-L at different temperatures (400-800° C) was carried out and adsorption activity of carbonizat on I₂, Cl₂, Br₂, and SO₂ was determined. IR spectrum of feed stock, carbonizat and carbonizat after absorption of chlorine were taken. Appearance of peak in the area of 800-700cm⁻¹, responsible for fluctuation of C-Cl connection was showed.

Технология очистки и детоксикации окружающей среды требует разработки новых эффективных углеродных адсорбентов (УА), обладающих специфическими адсорбционными и физико-химическими свойствами и изготовленных на основе дешевого и экологически чистого углеродсодержащего сырья. Искомое сырье должно обеспечивать стабильность химического состава и пористость структуры получаемых УА, их высокую адсорбционную емкость, возможность регулирования распределения пор по размерам, высокую прочность и минимальное количество примесей.

Углеродные адсорбенты могут быть получены из разнообразного углеродсодержащего сырья – древесины, антрацита, каменного и бурого угля, торфа, лигнина, сельскохозяйственных отходов и др.

Для промышленного производства УА во всем мире в качестве сырья чаще всего используют уголь, скорлупу орехов, а так же древесину.

Использование древесины для получения из нее углеродных сорбентов известно еще с 19-го века. Уже тогда эти углеродные сорбенты использовались для поглощения примесей из жидких сред.

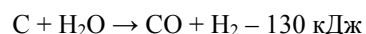
Особенность применения этих сорбентов заключалась в уникальности их свойств, а именно в возможности использования практически беззольного растительного сырья.

Последнее способствует применению таких сорбентов без дополнительной дорогостоящей обработки в пищевой, фармацевтической, ликероводочной отраслях, при подготовке воды для питьевого водоснабжения. [1 - 3].

Учитывая высокую цену углеродных сорбентов на мировом рынке не трудно оценить экономическую целесообразность поиска новых эффективных источников сырья на основе растительного материала для переработки их в углеродные адсорбенты с различным направлением использования.

В предыдущих сообщениях [4] была установлена возможность получения АУ из стеблей Шыралжына (СТ) путем его термического пиролиза с последующей активацией карбонизата водяным паром при 820°С. Полученный АУ по адсорбционной активности соответствовал известным промышленным маркам АУ типа БАУ (березовый активный уголь) [5].

Однако в процессе активации карбонизата в присутствии водяного пара часть углерода выгорает по реакции:



Долю угля, выгоревшую в процессе активации, называют степенью обгара. Наиболее микропористые активные угли образуются в пределах степени обгара 50 – 70% т.е. большая часть углерода теряется в воде оксида углерода, а выход АУ составляет в пределах 8 - 10% от общей массы СШ. К тому же при этом процессе расходуется дополнительное количество электроэнергии для обогрева карбонизата до 820°С и получения острого водяного пара.

Учитывая сказанное в данной работе нами были проведены экспериментальные исследования по поиску возможных путей использования карбонизата из СШ без проведения его активации. Карбонизат был испытан для улавливания вредных газовых выбросов, такие как Cl₂, Br₂ и SO₂.

Эксперимент проводили на установке, приведенной на рис 1.

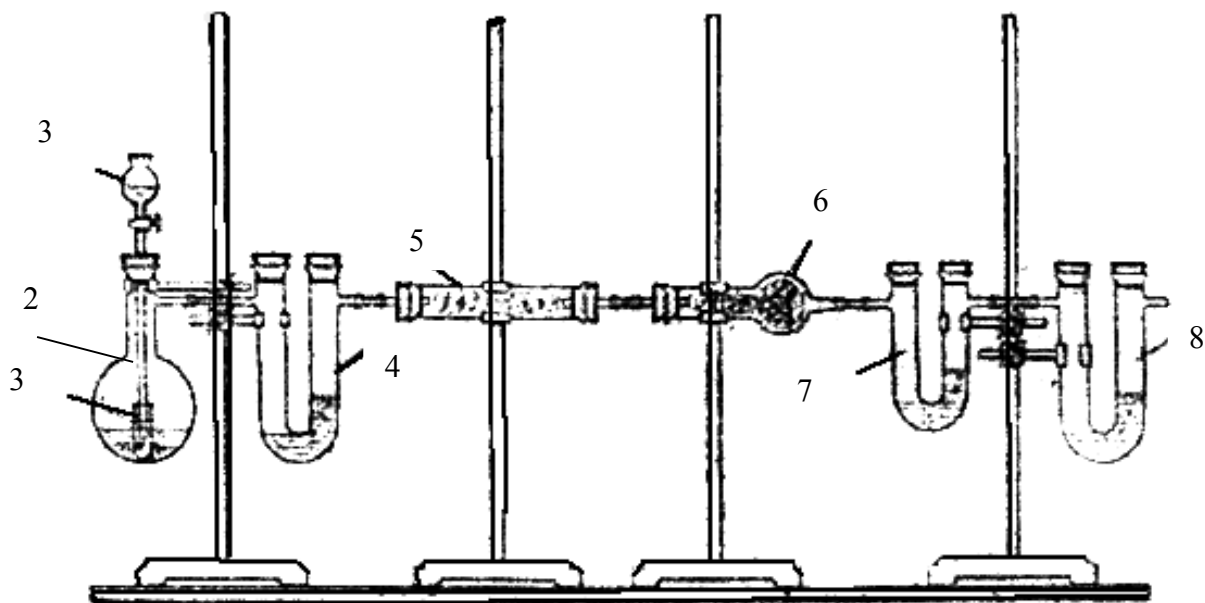


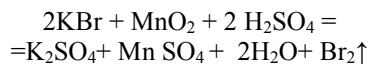
Рис. 1. Прибор для определения адсорбционной способности угля.

1 – жидкостный затвор; 2 – колба Вюрил для получения газа; 3 – капельная воронка; 4 – U образная трубка с концентрированной серной кислотой; 5 – стеклянная трубка с ватой (фильтр); 6 – хлоркальциевая трубка с активированным углем; 7 – U образная трубка с реактором на хлор; 8 – U образная трубка с раствором щелочи для поглощения избытка хлора.

Газообразный хлор получали на установке окислением соляной кислоты двуокиси марганца



Бром получали путем взаимодействия бромистого калия с двуокисью марганца в кислой среде.



Двуокись серы, получали действием серной кислоты на сернистокислый натрий



Адсорбционная способность корбонизатов из СШ была изучена в зависимости от температуры их получения в процессе пиролиза. Результаты эксперимента приведены в таблице.

Характеристика и свойства карбонизатов

t° пиро- лиза °C	Содержание %		выход кар- бони- зата %	Адсорбционная способность карбонизата г/г		
	Угле- род	Лету- чих ве- ществ		Cl ₂	Br ₂	SO ₂
400	80,05	22,45	32,48	0,65	0,39	0,59
500	88,25	14,97	29,01	0,64	0,38	0,57
600	92,05	12,85	28,65	0,60	0,68	0,60

700	95,23	12,35	27,25	0,59	1,19	2,50
800	96,90	10,42	26,79	0,59	0,48	3,50

Из данных таблицы видно, что наибольшей поглощающей способностью в отношении Cl₂ обладают карбонизаты, полученные при 400°-ной обработке исходного сырья. При дальнейшем увеличении температуры термообработки поглощающая способность карбонизатов уменьшается, но не значительно, что же касается поглощения брома, то здесь мы наблюдаем другую картину. С ростом температуры пиролиза стеблей Шыралжына с 400 до 700°С имеет место увеличение поглощающей способности карбонизатов. Исключение составляют лишь карбонизаты, полученные при 800°С. Здесь мы наблюдаем резкое снижение поглощающей способности карбонизата брома.

В отношении поглощения двуокиси серы карбонизатами, полученными при различной температуре пиролиза, установлено, что с ростом температуры обработки сырья происходит постепенное увеличение поглощения двуокиси серы и достигает максимума для 800°- ного карбонизата.

Для установления структурных изменений, происходящих с образцами Шыралжына до и после пиролиза, сняты ИК-спектры исходного сырья,

карбонизата и карбонизата после поглощения им хлора. Рис 2.

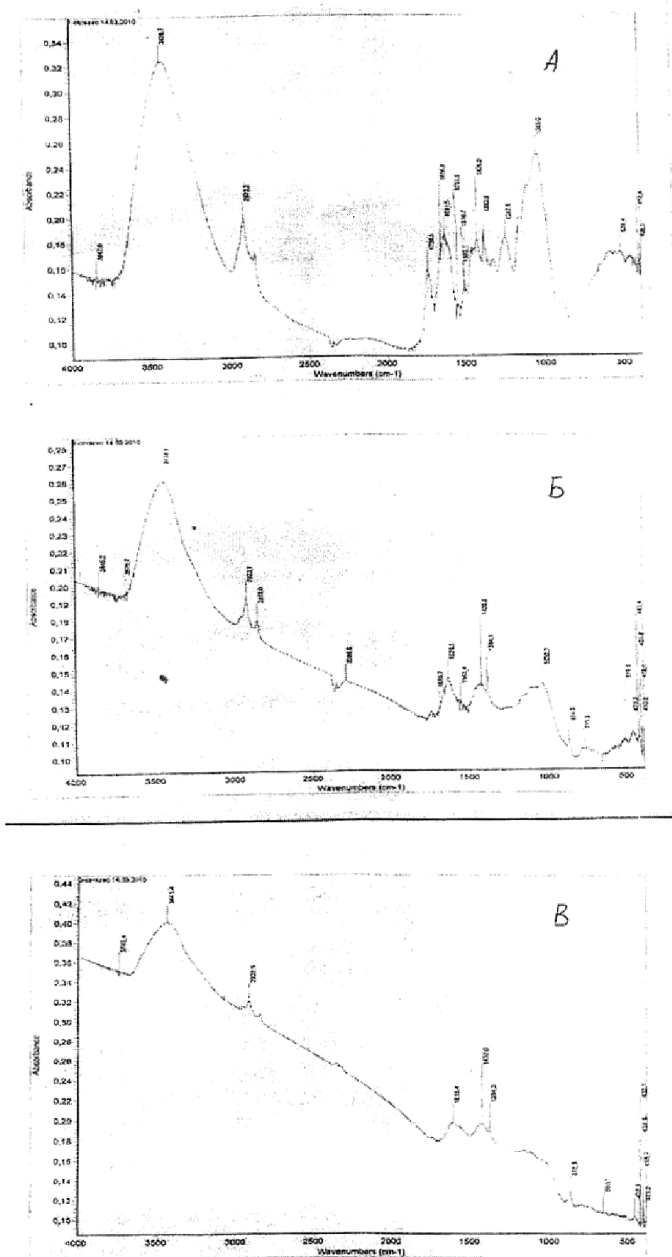


Рис 2. ИК-спектры образцов :
 А – исходное сырье (стебли Шырлжына);
 Б – карбонизат;
 В – карбонизат после поглощения Cl₂.

ИК-спектры образцов были сняты в диапазоне 500-4000 см⁻¹ в области значений волновых чисел при 3500- 3000 см⁻¹наблюдается интенсивная полоса поглощения которая по интенсивности, по положению в спектре, а также по форме пика, обусловлена валентным колебаниям спиртовой группы, связанной как межмолекулярной, так и внутримолекулярной водородной связью.

Таким образом полосу поглощения в области 3438-3441 см⁻¹ следует отнести к валентным колебаниям ОН – группы, присущим полисахаридам, таким как целлюлоза, пектин и др. Это полоса проявляется в исходном сырье.

Деформационные колебания ОН группы проявляются в области 1400-1000 см⁻¹. В случае образца из исходного сырья это колебание слабо проявляется в области

1330 см⁻¹. В двух других образцах это колебание не заметно.

Поглощение в области 1383 см⁻¹ обусловлено деформационными зонтиковыми колебаниями СН₃ – группы (образец А), в образце же Б это полоса поглощения очень слабая, а в В вообще еле заметна.

Кроме того, в ИК-спектре исследуемого исходного образца в интервале длин волн 1736-1631 см⁻¹ наблюдаются интенсивные уширенные полосы поглощения, обусловленные валентными колебаниями карбонильной сложноэфирной группы.

(1736 см⁻¹) и колебаниями ионизированной карбоксильной группы (1631 см⁻¹). Подтверждением этому служит полоса ассиметричного колебания υ СОО – группы в области 1426 см⁻¹.

В ИК-спектрах карбонизатов Б и В эти полосы поглощения отсутствуют, что говорит о процессе декарбосилирования, происходящего при пиролизе исходного сырья. Наиболее интенсивная полоса поглощения в области 1150 -1048 см⁻¹ обусловлена колебанием С-О-С фрагментов полисахаридов, что наблюдается у образцов исходного сырья.

В ИК-спектрах исследуемых карбонизатов (Б и В) эта полоса практически не проявляется, что также указывает на структурные изменения, происходящие при термоллизе со стеблями Шырлжына, или же с термической деструкцией полимерной цепи полисахарида.

В процессе поглощения хлора карбонизатом происходит разогревание реакционной смеси, что указывает на протекание химического взаимодействия, что и подтверждено результатами ИК-спектроскопии.

В ИК-спектрах карбонизат после поглощения им хлора (В) имеет место появление полосы поглощения в области 800-700см⁻¹, что характерно для образования связи С-Сl.

В исходных образцах и в карбонизате Б не наблюдается образования фенольных соединений, а также хлорфенольных производных.

Таким образом, исследуя ИК-спектры образцов можно сказать, что в процессе термоллиза происходит декарбосилирование сложноэфирной группы, что и приводит к деструкции полимера полисахарида. При поглощении таким карбонизатом хлора происходит присоединение

последнего, что наглядно подтверждается образованием соответствующей связи C-Cl.

На основании полученных экспериментальных данных следует сделать вывод о том, что карбонизаты из стеблей Шыралжина могут с успехом применяться при адсорбции хлора и брома даже при небольших концентрациях газовых выбросов. Более же ценным для улавливания SO₂ является карбонизат, полученный при температуре 700-800 °С, так как здесь имеет место наибольшее поглощения этого газа.

Значит дикорастущее, многолетнее, сорное растение Шыралжин может с успехом применяться в адсорбционной технике даже без предварительной активации карбонизата. Взамен широкоиспользуемого активированного угля, полученного из других древесных материалов, например, древесины березы.

Таким образом найдено альтернативное, дешевое и легкодоступное сырье для получения адсорбентов, необходимых для использования в различных отраслях промышленности и для улавливания вредных газовых выбросов.

Литература:

1. Мицуоши Я. // Ringyo gijustu. 1998. № 675. P 115.
2. Вольхин В.В, Фарберова Е. А. // Сб. тр. Международ. науч.-техн. конф. «Перспективы химической технологии» - Пермь, 1998. С 102.
3. Медведева Ю. В. // Экология и промышленность РФ. 2000. № 6. С 38.
4. Сарымсаков Ш, Камбарова Г.Б., Байзакова Г.Л., Королева Р.П., Сартова К. А., Алыбакова Н. К. // Пат. №869 КР "Способ получения активированного угля". 2006.
5. Активные угли. Эластичные сорбенты. Катализаторы.осушители, химические поглотители. Каталог. Черкассы: НИИТЕХим. 1996.121с.

Рецензент: к.хим.н. Литвиненко Т.А.