

ПОЛУЧЕНИЕ, ПОРИСТАЯ СТРУКТУРА И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДМИНЕРАЛЬНОГО МЕЗОПОРИСТОГО МАТЕРИАЛА ИЗ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ

© 2024 г. Е. А. Спиридонова^{а,*}, В. В. Самонин^а, М. Л. Подвязников^а,
Е. Д. Хрылова^а, С. П. Хохлачев^а

^а Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), Санкт-Петербург, Россия

* e-mail: Spiridonova_elenal@live.ru

Поступила в редакцию 20.11.2023 г.

После доработки 26.02.2024 г.

Принята к публикации 29.02.2024 г.

Получение сорбентов из отходов является важной задачей современной промышленности, решение которой позволит устранить целый ряд насущных проблем. В данной работе исследуется влияние изменения параметров процесса получения композиционных сорбционно-активных материалов (КСАМ) состава “технический углерод – глинистый материал” из техногенных отходов на параметры пористой структуры. Показана зависимость изменения характеристик материала от количественного соотношения компонентов и вида глинистого материала. При изменении вида глинистого материала изменяется прочность КСАМ, при этом пористая структура материала практически не претерпевает изменения. Установлено, что при изменении температуры спекания изменяется удельная площадь поверхности при постоянстве предельного объема сорбционного пространства.

Ключевые слова: глинистый отход, технический углерод, нанодисперсный порошок, композиционный сорбционно-активный материал, мезопоры, дериватография, спекание

DOI: 10.31857/S0040357124020063, EDN: CUC CZB

ВВЕДЕНИЕ

Вопросам разработки процессов адсорбции и синтеза адсорбентов посвящено большое количество работ [1–3]. Однако исследование и разработка новых классов сорбентов остается актуальной задачей. В настоящее время адсорбенты используются не только в качестве самодостаточных материалов для очистки газовых и жидких сред, разделения компонентов и многих других процессов, но и в качестве носителей хемосорбционных и каталитических добавок. К пористой структуре носителей химических добавок и катализаторов предъявляются жесткие требования [4].

Все больше исследований уделяется материалам с мезопористой структурой. Это обусловлено возможными областями применения мезопористых материалов, такими как доставка лекарств [5], создание фильтрационных мембран [6], разделение и сорбция высокомолекулярных веществ [7], а также использование в качестве носителя катализаторов и хемосорбционных добавок [8]. Большой интерес представляет темплатный способ получения силикатных мезопористых материалов, основанный на самоорганизации

коллоидных частиц на поверхности мицелл поверхностно-активных веществ [9]. Классическим сырьем, используемым при получении мезопористых материалов методом темплатного синтеза, является тетраэтоксисилан, однако, ввиду его дороговизны, проводятся работы по его замещению природными источниками кремния, например бентонитовой глиной [10]. Благодаря методу темплатного синтеза были получены сорбенты с регулярной мезопористой структурой из большого числа исходных веществ, таких как кремнезем, оксиды металлов, цеолиты [11, 12]. Однако данный метод отличается дороговизной получаемых продуктов.

Ранее в работе авторов [13] была показана возможность получения мезопористого композиционного сорбционно-активного материала (КСАМ) на основе нанодисперсного порошка углерода (НДПУ). В качестве наполнителя использовался технический углерод, получаемый пиролизом отработанных автомобильных покрышек, связующим материалом выступал глинистый отход – отвал котлованных работ, представляющий собой кембрийскую глину.

Переработка автомобильных покрышек в твердые (технический углерод) и жидкие (пиролизные масла) продукты является важной задачей современной промышленности ввиду огромного их количества, а также высокого содержания углерода [14]. Для повышения прочности КСАМ в данной работе использовалась бентонитовая глина. Бентонитовая глина склонна к сильному набуханию в воде, в то время как глинистый отход практически не набухает. Это указывает на различный минеральный состав этих материалов. В виду своих сорбционных свойств, высокой пластичности бентонитовая глина используется в разных областях промышленности. Глинистый отход, добываемый при котлованных работах, не используется в промышленности.

Кремнийуглеродные материалы видятся перспективными в области хранения водорода. Так, авторами работы [15] показана возможность химической и механической активации минерала шунгита-III, в результате которой удастся достичь емкости по водороду 1.5%, причем авторы отмечают, что процесс адсорбции обратимый. Шунгиты представляют собой композиционный материал, состоящий из углеродной и минеральной составляющей. Минеральная часть шунгитов представлена в основном кварцем и мусковитом [16].

Целью настоящей работы является установление влияния количественного и качественного состава, а также температуры термообработки на параметры пористой структуры и прочность углеродминерального мезопористого КСАМ на основе техногенных отходов.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

К настоящему моменту разработано достаточно большое количество материалов, имеющих однородную мезопористую структуру и возможность ее регулирования на этапе синтеза. К их числу можно отнести углеродные сорбенты типа СИБУНИТ [17]. Высокопористые материалы типа СИБУНИТ состоят из технического и пиролитического углерода. Глобулы технического углерода выступают в качестве матрицы, на которую наносится пиролитический углерод. На рис. 1 показана схема формирования пористой структуры материалов типа СИБУНИТ [18].

Технический углерод смешивается с водным раствором органических соединений и гранулируется в гранулы шарообразной формы, после гранулы “науглероживаются” пироуглеродом (стадия А), который образуется при пиролизе углеводородных газов, “науглероженные” гранулы подвергаются парогазовой активации с целью

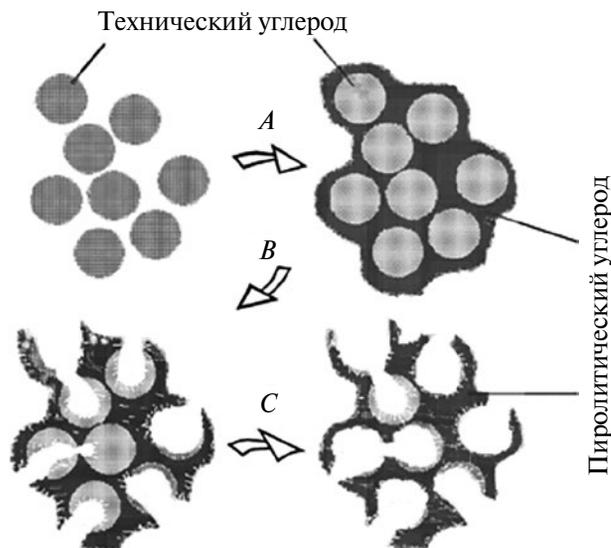


Рис. 1. Схема образования пористой структуры пористых материалов типа СИБУНИТ [18].

удаления наиболее реакционно способного технического углерода и развития пористости (стадия В и С).

На формирование пористой структуры материалов типа СИБУНИТ наибольшее влияние оказывают дисперсность технического углерода и степень науглероживания, а также степень обгара при проведении процесса парогазовой активации.

Также существуют другие методы регулирования пористой структуры материалов, например метод, основанный на выгорании органических добавок из негорючей матрицы [19]. Данный способ получения макропористой структуры получил применение в создании пористой керамики, применяемой в качестве фильтрующих элементов. Формирование пористой структуры происходит за счет выгорания органической добавки, в качестве которой могут быть использованы различные органические дисперсные порошки (мука, крахмал, технический углерод). Было установлено, что природа органической добавки значительно сказывается на прочности, размере и распределении по размерам пор. На рис. 2 приведены микрофотографии поверхности пористой керамики, полученной с использованием в качестве порообразователя 5 мас.% крахмала и 10 мас.% технического углерода [19].

По данным микрофотографий видно, что природа вводимого порошка порообразователя оказывает существенное влияние на спекаемость керамического каркаса. При введении технического углерода алюмосиликатные мостики, образующиеся при спекании керамического каркаса, развиты слабо, что сказывается на прочности и пористой структуре керамики. В работе [19] по-

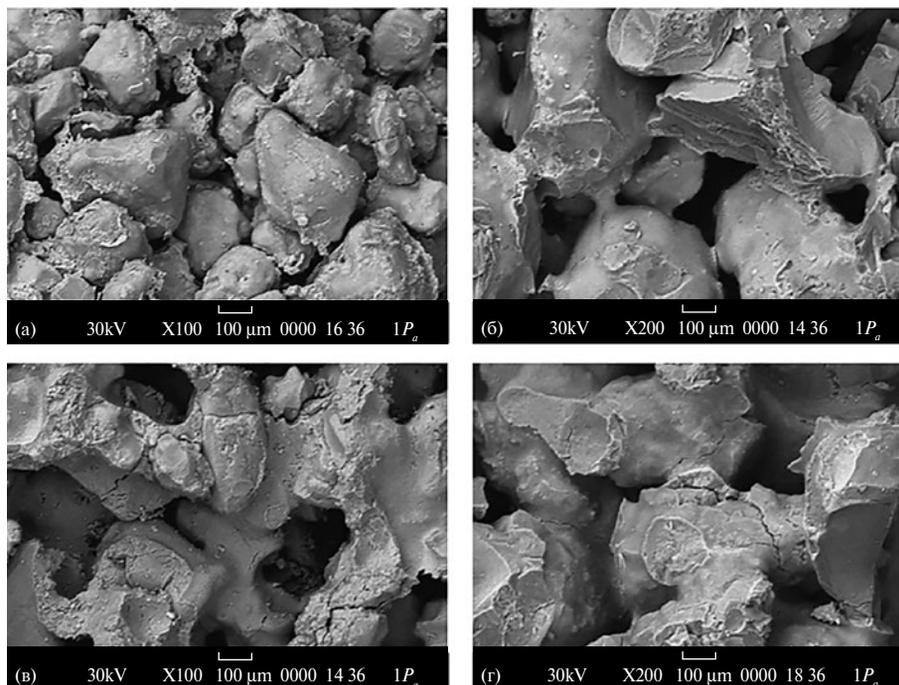


Рис. 2. Микрофотографии поверхности разлома керамических образцов с добавкой 10 мас.% технического углерода (а, б) и 5 мас.% крахмала (в, г) [19].

казано, что увеличение массовой доли технического углерода в керамике с 2 до 25 мас.% понижает прочность на раздавливание с 30 до 1,5 МПа. Авторы обосновывают столь значительное понижение прочности высокой гидрофобностью порообразующей добавки. Частицы технического углерода равномерным слоем распределяются по частицам диоксида кремния, тем самым индивидуализируя их, что приводит к ухудшению спекаемости материала.

Авторы отмечают, что применение порообразователя не сказывается на мезопористой структуре, создаваемой алюмосиликатным каркасом керамики.

Заслуживают внимания сорбенты на основе нанодисперсных порошков углерода. Смешение НДПУ со связующим и проведение процесса спекания полученной композиции позволяет получать мезопористые, обладающие узким распределением пор по размеру материалы [20, 21]. В качестве связующего могут выступать терморезистивные смолы, глины, металлические порошки [22]. Пористая структура сорбентов на основе НДПУ представлена пустотами между упакованными глобулами и может быть описана глобулярной моделью пористого тела [23]. Основными параметрами для описания пористой структуры и физико-химических свойств сорбентов на основе НДПУ является размер глобул порошка (D) и координационное число (n).

В основе модели лежит правило обращения, связывающее параметры частиц, из которых со-

ставлено пористое тело, с параметрами пористой структуры этого тела:

$$d = \frac{K_p \rho_{tr} V_{\Sigma} D}{\gamma K_{par}}$$

где d – диаметр устья поры, K_p , K_{par} – фактор формы поры и частицы соответственно, представляющий собой отношение произведения площади поверхности на диаметр и объема поры или частицы, ρ – истинная плотность, V_{Σ} – объем пор, D – диаметр глобул, γ – коэффициент доступной для адсорбции поверхности частиц.

Одно из положений модели заключает в независимости координационного числа от размера глобул. Это положение показывает, что объем пор зависит исключительно от плотности упаковки (координационного числа) частиц, а размер пор зависит как от размера глобул, так и плотности упаковки частиц. Зависимость между координационным числом и объемом пор выражается уравнением:

$$n = 3 + 22(1 - V_{\Sigma})^3.$$

где V_{Σ} – объем пор, выраженный в $\text{см}^3/\text{см}^3$. Было показано, что для глобулярной пористой системы фактор формы пор слабо зависит от координационного числа, в диапазоне $3 < n < 10$ и примерно равен 2,8. Допуская, что вся поверхность доступна для адсорбата, частицы имеют сферическую форму, а коэффициент формы поры постоянен и равен 2,8, используя правило обращения, мож-

но вывести формулу для расчета диаметра устья поры:

$$d = 0,467\rho_p V_{\Sigma} D.$$

Важным плюсом материалов такого рода является возможность их одновременного смешения и гранулирования в высокоскоростных грануляторах лопастного типа. В настоящее время высокоскоростные грануляторы находят широкое применение в промышленности ввиду простоты конструкции и наличию математических моделей, способных описывать процессы гранулообразования [24, 25]. В качестве нанодисперсного порошка также может выступать фуллереновая сажа. Пористая структура фуллереновой сажи представлена мезопорами, образующимися между глобулами углерода, и развитым объемом микропор. Кроме того, наличие микрокластеров фуллерена в структуре фуллереновой сажи повышает ее сорбционные свойства по органическим растворителям [26]. Введение фуллерена в пористую углеродную матрицу благотворно влияет на процесс сорбции как паро- и газообразных веществ, так и растворенных в воде ионов металлов. Увеличение сорбционных характеристик обосновано повышением дисперсионного взаимодействия адсорбат-адсорбент, гидрофобизацией поверхности, а также качественным изменением поверхностных оксидов углеродной поверхности, что приводит к увеличению сорбционной емкости полярных соединений и повышению катионообменных свойств.

Возможность достаточно точного расчета параметров пористой структуры, узкое распределение пор по размерам, большой выбор типов наполнителей и связующих веществ делает сорбенты на основе НДПУ привлекательными материалами для различного практического применения, например для очистки жидкостей от высокомолекулярных соединений, для использования в качестве носителей хемосорбционных и каталитических добавок.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные компоненты. В качестве исходных материалов были использованы: технический углерод, получаемый из отработанных автомобильных покрышек компанией ЗАО «Научно-производственное объединение Инноватех», глинистый отход – отвал котлованных работ, отобранный в южной части Санкт-Петербурга, бентонитовая глина производства ООО «Бентонит Кургана». Приказом Росприроднадзора от 22.05.2017 г. № 242 в Российской Федерации утвержден федеральный классификационный каталог отходов, включающий виды отходов,

находящиеся в обращении в Российской Федерации и систематизированные по совокупности классификационных признаков: происхождению, условиям образования (принадлежности к определенному производству, технологии), химическому и/или компонентному составу, агрегатному состоянию и физической форме [27]. По данному классификатору отработанные автомобильные покрышки относятся к 4 классу опасности (код 92111000000), глинистые отхода – к 5 классу опасности (код 20013001395).

Методика получения КСАМ. Получение мезопористого КСАМ проводили в соответствии со следующими стадиями: просеивание или истирание технического углерода, смешение технического углерода с суспензией глинистого связующего в лопастном z-образном смесителе, формование полученной пасты в цилиндрические гранулы на лабораторном шнек-грануляторе, сушка гранул, спекание материала в электропечи в токе инертного газа.

Производители обычно гранулируют технический углерод, что позволяет повысить его насыпную плотность и, следовательно, упростить хранение и транспортировку продукта соответственно. Гранулирование технического углерода проводят простым окатыванием влажного ТУ, что не сказывается на его пористой структуре. В данной работе для анализа количественного и качественного состава КСАМ технический углерод просеивался через сито с размером ячейки 500 мкм, фракция меньше 500 мкм использовалась в качестве наполнителя КСАМ. Анализ температуры спекания проводился для КСАМ, наполнитель которого для удаления крупных гранул истирался в ступке с малой интенсивностью, остальные параметры получения были полностью идентичны.

В настоящей работе оценивалось влияние на свойства КСАМ условий получения материала на стадии смешения. Так, варьировался количественный состав композиции, качественный состав глинистого материала. Изменение качественного состава связующего производили смешением двух глинистых материалов – глинистого отхода и бентонитовой глины. Время смешения во всех случаях составляло 40 мин, длительность сушки гранул – 4 ч при 110 °С, длительность выдержки при конечной температуре на этапе спекания составила 1 ч при расходе инертного газа 0.1 дм³/мин. В табл. 1 показан состав КСАМ, полученных в данной работе.

Изменение количественного и качественного состава композиции сказывалось на консистенции формируемых паст. Так, увеличение массовой доли технического углерода в составе КСАМ приводит к развитию пористости, что сказывается

ся на увеличении влагопоглощения, вследствие чего происходит сильное загущение пасты, обратная ситуация с уменьшением массовой доли технического углерода. Изменение консистенции формовочной пасты при введении в состав КСАМ бентонитовой глины обосновано ее набуханием в водной среде, что так же приводит к загущению формовочной пасты. В связи с этим для поддержания одинаковой консистенции паст, пригодной для формования, их влажность корректировалась. За эталон принимали формуемую пасту материала 2, оптимальная влажность которой подбиралась в отдельном эксперименте и составила 39 мас.%. Консистенция качественно оценивалась по уровню погружения стержня с конусообразным наконечником в пасту при приложении заданного усилия [28].

Таблица 1. Состав КСАМ и влажность исходной формуемой пасты

Образцы	Содержание компонентов			Ф
	ГО	БТ	ТУ	
	мас. %			
1	75	—	25	32
2	50	—	50	39
3	25	—	75	46
4	—	50	50	42
5	25	25	50	40

Методы исследования. Пикнометрическую плотность ($\rho_{\text{пл}}$) определяли пикнометрическим методом с использованием в качестве пикнометрической жидкости бензола, кажущуюся плотность ($\rho_{\text{каж}}$) – волюмометрическим методом. Суммарный объем пор (V_{Σ}) вычисляли по разности обратных величин пикнометрической и кажущейся плотности, а также по ГОСТ 17219. Предельный объем адсорбционного пространства (W_0) пор вычисляли по величине адсорбции паров бензола при относительно низком давлении паров 0,175. Объем микропор рассчитывался по уравнению $V_{mi} = (W_0 - \alpha S_{\text{БЕТ}})u$, где α – поправка, рассчитываемая по эмпирическому уравнению типа Фрейндлиха, характерному для адсорбции на углеродных материалах:

$$\lg \alpha = - \left[2,038 + 0,384 \lg \left(\frac{P_s}{P} \right) \right]$$

при относительном давлении паров бензола 0,175, равная 0,0047 ммоль/м², u – молярный объем бензола при 20 °С. За объем мезопор $V_{me} = (W_s - V_{mi})$ принималась разница значений предельного объема сорбционного пространства (W_s), определяемого эксикаторным методом и V_{mi} , объем макро-

пор (V_{ma}) рассчитывался как разница суммарного объема пор и предельного объема сорбционного пространства. Величину адсорбции метиленового голубого (M) определяли по ГОСТ 4453. Измерение проводилось при исходной концентрации раствора красителя 1,5 г/дм³, отношении объема раствора к массе навески 200, длине волны 400 нм. За значение параметра бралось среднее из двух значений, погрешности измерений не превышали 5%. Прочность на сжатие по образующей (P) исследовали на установке МП-2С путем регистрации приложенного в момент разрушения усилия. За значение прочности брали среднее из 10 параллельных измерений, погрешность измерения прочности не превышала 15%. Площадь удельной поверхности ($S_{\text{БЕТ}}$) определяли на приборе sorbi-МС, погрешность измерений удельной площади поверхности не превышала 10%. Дериватографические исследования проводились на дериватографе DTG-60 (Shimadzu).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Параметры исходных компонентов. По данным работы [29], пласты глин, залегающих на юге Санкт-Петербурга, относятся к нижнекембрийским глинам. В минеральном составе глинообразующей фракции преобладают высокощелочные гидрослюды, хлорит и глауконит [29]. В табл. 2 приведены параметры пористой структуры исходных материалов.

Таблица 2. Параметры пористой структуры исходных материалов

Материал	W_s	W_0	V_{me}	V_{mi}	M, мг/г	$S_{\text{БЕТ}}$, м ² /г
	см ³ /г					
ТУ	0.70	0.04	0.70	0.00	44	97
ГО	0.13	0.02	—	—	3	12
БТ	0.12	0.02	—	—	17	11

Глины ГО и БТ предварительно спекались при температуре 630 °С. Из данных табл. 2 видно, что технический углерод имеет развитую пористость в основном за счет мезопористой структуры, которая образуется между соприкасающимися частицами технического углерода. Глины, в свою очередь, при схожей пористой структуре значительно отличаются по величине адсорбции красителя метиленового голубого. Это может быть объяснено более высокой концентрацией отрицательных центров на поверхности бентонитовой глины [30]. Так, рН водной вытяжки бентонитовой глины, обработанной при 600 °С, имеет значение 10.1, в то время как для глинистого отхода, обработанного в тех же условиях, значение рН

водной вытяжки равняется 6.7. Таким образом, глинистый отход можно считать индифферентным по отношению к адсорбции метиленового голубого, связующим, по сравнению с бентонитовой глиной.

Гранулирование и спекание глинистого отхода и бентонитовой глины показало, что бентонитовая глина обладает большей прочностью, по сравнению с глинистым отходом. Так, при конечной температуре спекания, равной 630 °С, прочность на сжатие бентонитовой глины составила 4,6 МПа, глинистого отхода – 2,4 МПа.

Влияние количественного соотношения компонентов. На первом этапе работы определялось влияние количественного соотношения компонентов и качественного состава связующего на характеристики получаемых КСАМ. В табл. 3 приведены параметры КСАМ в зависимости от условий их получения.

Из данных табл. 3 видно, что при достаточно большом объеме мезопор материалы не обладают микропористой структурой, а доля макропор в КСАМ не превышает 30% от суммарного объема пор. Вследствие этого, можно говорить, что все полученные материалы обладают преимущественно мезопористой структурой.

Увеличение количества технического углерода (образцы 1–3) ведет к росту пористости и снижению прочности КСАМ. Увеличение пористости и снижение прочности материала находятся в линейной зависимости от количественного состава композита. Можно сделать вывод, что пористость в композиционном материале развивается за счет наличия в составе технического углерода, в то время как глинистый материал образует минеральный каркас, при этом природная пористость глины не вносит вклад в общую пористость системы.

Очевидно некоторое несоответствие пористой структуры исходного технического углерода (табл. 1) и КСАМ с разной массовой долей технического углерода. Если сравнить теоретический предельный объем сорбционного пространства, например для образца 1, равный половине

значения соответствующего параметра чистого технического углерода с экспериментально полученным значением предельного объема сорбционного пространства, то окажется, что экспериментальное значение W_s на 39,7% больше теоретического. Для образцов 2 и 3 завышение экспериментального значения W_s составляет 20,5 и 9,5% соответственно. Кроме предельного объема сорбционного пространства значительно отличаются и величины удельной поверхности пор ($S_{\text{ВЕТ}}$). Это показывает, что при получении углеродминерального КСАМ образуется “дополнительная” пористость.

Интересна природа появления “дополнительной” пористости. Ранее было показано, что глинистый отход практически не адсорбирует метиленовый голубой, таким образом, можно считать, что величина адсорбции метиленового голубого для образцов № 1–3 обусловлена исключительно адсорбцией на поверхности технического углерода. Учитывая это, можно рассчитать доступную для адсорбции красителя удельную площадь поверхности технического углерода, содержащегося в КСАМ. Удельная площадь поверхности по величине адсорбции рассчитывается по классическому уравнению: $S = aNw$, где a – величина адсорбции красителя, моль/г; N – число Авогадро; w – молекулярная площадка молекулы метиленового голубого в плоской ориентации, $1,2 \times 10^{-18}$ м². Рассчитанные площади поверхности по метиленовому голубому составляют 18, 47,5, 72 м²/г для образцов 1–3 соответственно. Полученные значения для образцов 2 и 3 отлично совпадают с теоретическими значениями площадей поверхностей, однако полученные значения ниже полученных по методу БЭТ. Из приведенных выше микрофотографий пористой керамики на основе технического углерода (рис. 2) видно, что за счет гидрофобности технического углерода минеральный каркас спекается в меньшей степени, что приводит к некоторому развитию пористой структуры. Таким образом, при достаточно большом введении технического углерода, за счет

Таблица 3. Параметры пористой структуры КСАМ в зависимости от условий получения материалов на этапе смешения

Образцы	$\rho_{\text{рус}}$	$\rho_{\text{арр}}$	V_{Σ}	W_s	W_0	$V_{\text{ма}}$	$V_{\text{ме}}$	$V_{\text{ми}}$	$S_{\text{ВЕТ}}$	М, мг/г	Р, МПа
	г/см ³										
1	2.32	1.23	0.36	0.29	0.00	0.07	0.29	0.00	41	8	1.2
2	2.29	0.97	0.59	0.44	0.02	0.15	0.44	0.00	67	21	0.8
3	2.21	0.81	0.80	0.58	0.03	0.22	0.58	0.00	92	32	0.4
4	2.14	1.02	0.51	0.43	0.02	0.08	0.43	0.00	56	33	2.5
5	2.47	1.03	0.57	0.44	0.02	0.14	0.44	0.00	58	24	1.7

его препятствия процессу спекания развивается дополнительная пористая структура. Однако для образца 1 значение удельной площади поверхности по метиленовому голубому занижено на 25%, что свидетельствует о блокировке поверхности технического углерода при большой доле глинистого материала.

Как известно, бентонитовые глины подвержены сильной усадке в процессе спекания. Это связано с большим содержанием воды между пакетами глинистых частиц. Введение в состав КСАМ бентонитовой глины приводит к появлению усадки гранул, для образца 4 диаметр гранул после процесса спекания уменьшился на 7%. Вследствие усадки материалов, за счет сближения частиц технического углерода, имеющих в своем составе бентонитовую глину, для образца 4 уменьшается объем макропор.

Пикнометрическая плотность для образца 4 составляет 2.14 г/см^3 , в то время как для образца 2, минеральный каркас которого представлен глинистыми отходами, пикнометрическая плотность составляет 2.29 г/см^3 , при этом прочность для материала № 4 превышает значение прочности для материала № 2 в 3 раза. Это говорит о том, что бентонитовые глины имеют меньшую плотность, по сравнению с глиной — отходом, а также обладают лучшей спекаемостью, вследствие этого прочность материал 4 имеет более высокое значение. При совместном наличии глинистого отхода и бентонитовой глины (образец 5) пикнометрическая плотность и прочность материала возрастает. Увеличение прочности обосновывается лучшей, по сравнению с глиной — отходом, спекаемостью, а также увеличением пластичности формуемой пасты. Более высокая пластичность пасты сказывается на внешнем виде получаемых гранул. Гранулы обладают более гладкой поверхностью и характеризуются значительно

меньшим пылением. В соответствии с изложенной выше моделью пористой структуры исследуемых КСАМ, лучшей спекаемостью бентонитовой глины обосновывается и некоторое снижение удельной площади поверхности КСАМ.

Сорбционная емкость по метиленовому голубому, который представляет собой катионный краситель, ожидаемо увеличивается для материалов, содержащих в своем составе бентонитовую глину. Это обусловлено более выраженной адсорбцией красителя на поверхности бентонитовой глины.

Таким образом, введение бентонитовой глины в состав формуемой массы благотворно влияет на прочность КСАМ за счет лучшей спекаемости бентонитовых глины и возможности интенсификации процесса спекания.

Влияние температуры спекания. Для анализа процесса термообработки исходных смесей с позиции тепловых и гравиметрических изменений были сняты дериватограммы исходных индивидуальных компонентов и образцы 1–3. Все материалы перед дериватографическим анализом выдерживались на воздухе в течение суток. Нагрев материалов осуществлялся в инертной атмосфере со скоростью подъема температуры $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ до конечной температуры 800°C . На рис. 3 и 4 представлены дифференциальные термические (ДТ) кривые исходных компонентов и композиционных материалов соответственно, в табл. 4 приведены изменения массы образцов в процессе нагрева, рассчитанные из интегральных термогравиметрических (ИТГ) кривых.

Из данных ИТГ кривой технического углерода (табл. 4) видно, что в температурном интервале $26\text{--}103^\circ\text{C}$ из структуры технического углерода удаляется адсорбированная вода, на ДТ кривой виден небольшой эндотермический эффект. На втором температурном участке наб-

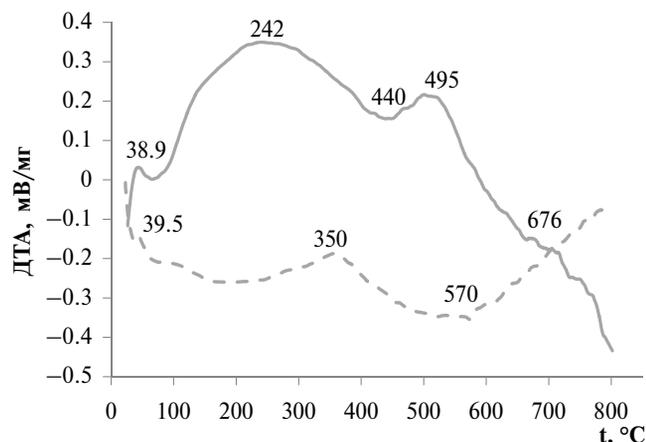


Рис. 3. Дифференциальные термические кривые исходных компонентов. Сплошная линия — технический углерод, пунктир — глинистый отход.

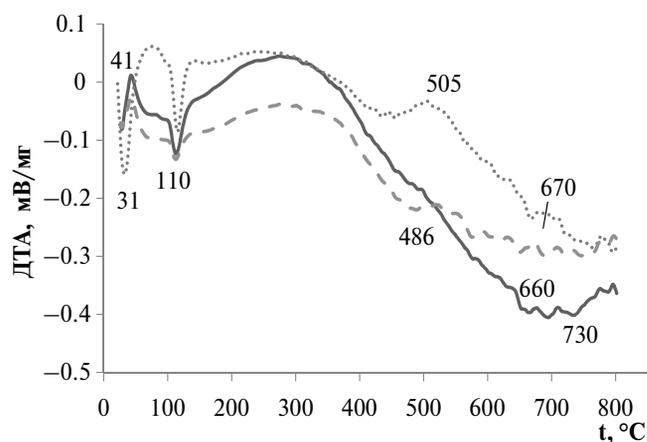


Рис. 4. Дифференциальные термические кривые исследуемых КСАМ. Пунктир — КСАМ № 1, сплошная линия — КСАМ № 2, точки — КСАМ № 3.

людается более значительное изменение массы, а также экзотермический эффект. Причиной этого могут служить реакции окисления или разложения остаточных органических соединений в техническом углероде под действием зольного остатка, который для данного ТУ составляет 12 мас.%. На третьем температурном участке наблюдается небольшой экзотермический эффект с максимумом при 512 °С, который может быть связан с началом разложения органических веществ. На четвертом участке температур начинается активный процесс терморазложения с убылью массы, который замедляется при 790 °С, при этом уменьшение массы на данном участке составило 13.3 мас.%. Данный процесс обусловлен выходом летучих органических веществ, оставшихся в материале после получения, что подтверждается сильным эндотермическим эффектом реакции на ДТ кривой.

Таблица 4. Данные термогравиметрического анализа

Материал	Номер участка	Интервал температур, °С	Потеря массы по участкам, мас. %	Полная потеря массы, мас. %
ТУ	1	26–103	0.35	16.01
	2	103–435	2.36	
	3	435–512	1.10	
	4	512–800	12.2	
ГО	1	22–132	0.65	4.96
	2	132–434	1.95	
	3	434–612	1.73	
	4	612–800	0.73	
Образец 1	1	27–131	0.84	8.88
	2	131–464	2.08	
	3	464–641	2.57	
	4	641–800	3.39	
Образец 2	1	27–149	0.97	10.27
	2	149–464	1.99	
	3	464–642	3.12	
	4	642–800	4.19	
Образец 3	1	22–131	2.63	13.98
	2	131–506	2.23	
	3	506–670	3.93	

Первый участок ИТГ кривой глинисто отхода, с минимумом при 63 °С, отвечает за удаление адсорбированной воды и воды, оставшейся после формирования материалов. Второй, третий и четвертый участки отвечают за потерю конституционной воды. Ввиду довольно широкого интервала температур удаления конституционной воды можно предположить, что глинистый материал обладает сложным полиминеральным составом. Общая убыль массы составила 4.96 мас.%.

На ДТ кривой (рис. 3) для глинистого материала наблюдается повышение теплового эффекта после температуры 600 °С, однако при этом продолжается эндотермический процесс удаления конституционной воды, что видно по убыли массы глинистого материала, так, потеря массы на четвертом участке температур составила 0,73 мас.%. Скорее всего, повышение теплового эффекта обусловлено началом процесса спекания материала, при котором происходит сближение частиц, что сказывается на деградации пористой структуры и уменьшении свободной энергии. Анализ влияния конечной температуры спекания на пористую структуру и прочностные свойства глинистого материала показал, что при увеличении температуры спекания от 630 до 900 °С удельная площадь поверхности материала и предельный объем сорбционного пространства уменьшаются, а прочностные характеристики возрастают.

Дериватограммы КСАМ можно разбить на четыре температурных участка. Для материала 3 на первом температурном участке наблюдается два эндотермических эффекта на ДТ кривой. Первый эндотермический эффект отвечает за удаления формовочной воды, убыль массы составила 1,51 мас.%. Второй эндотермический эффект объясняется удалением адсорбционно связанной воды и характерен для всех исследованных КСАМ, убыль массы на данном участке для КСАМ № 3 составила 1,12 мас.%. Для образцов 1–2 на первом температурном участке на ДТ кривой наблюдается небольшой экзотермический эффект с максимумом при 40 °С, который так же присутствует и на ДТ кривой глинисто отхода, но выражен значительно слабее. Скорее всего, наблюдаемый экзотермический эффект связан с кристаллизацией солей, входящих в состав глинистого отхода. Сравнение данных дериватограмм первого температурного участка для материала 3 с данными для образцов 1–2 показывает, что увеличение массовой доли технического углерода приводит к увеличению влагоудерживающей способности КСАМ за счет развития пористой структуры.

Характер ДТ кривой на втором температурном интервале для всех исследованных КСАМ

идентичен – эндотермический эффект, присущий глинистому отходу, нивелируется экзотермическим эффектом технического углерода. Третий температурный участок для образца 3 имеет размытый пик с максимумом при температуре 505 °С, что практически полностью соответствует чистому техническому углероду. На третьем температурном участке для образцов 1–2 соответствующие пики размыты за счет большей массовой доли глинистого отхода.

На четвертом участке на ДТ кривой наблюдается “плато” теплового эффекта, более или менее выраженное для различных составов КСАМ. Причиной такого явления можно считать компенсацию эндотермической реакции деструкции органических соединений технического углерода экзотермическим эффектом спекания глинистого отхода. При этом потери массы, найденные из ИТГ кривых, показывают, что массы удаляемых веществ практически полностью соответствуют потерям массы изначальным компонентам в тех же температурных диапазонах. Можно сделать вывод, что глинистый отход и технический углерод не влияют на процессы дегидратации и пиролиза друг друга. Однако при этом технический углерод несколько затрудняет процессы спекания глинистого отхода, что видно из ДТ кривых для всех КСАМ. Также подтверждением данного предположения являются приведенные выше микрофотографии пористой керамики (рис. 2), полученной при введении порообразователя технического углерода.

На основании дериватографических данных был выбран ряд конечных температур спекания КСАМ и проанализированы параметры пористой структуры образца 2, спеченного при данных температурах. В качестве конечных температур спекания были выбраны следующие температуры: 530, 630, 770, 900 °С. Выбор данных температур обосновывается тем, что при температуре 530 °С не происходит спекания глинистого отхода, а содержание конституционной воды велико и равняется 1,56 мас.%. При температуре 630 °С в глинистом материале процесс спекания развивается, а содержание конституционной воды уменьшается. При температуре 770 °С процесс спекания

прогрессирует, а конституционная вода практически целиком удалена. Температура 900 °С была выбрана как нижняя температура спекания глинистых материалов в производстве керамических изделий. В табл. 5 приведены параметры материалов, полученных при разных температурах спекания.

При температуре спекания 530 °С не удается достичь водоустойчивой формы композита, что подтверждается дериватографическими исследованиями глинистого материала.

Как было указано выше, в данном случае для разрушения крупных агломератов, образовавшихся при транспортировке и хранении, производилось механическое малоинтенсивное истирание технического углерода в ступке. Сравнение КСАМ с просеянным (материал № 2, табл. 3) и перетертым (табл. 4) техническим углеродом показывает, что истирание приводит к некоторому росту удельной площади поверхности материала с 67 до 81 м²/г соответственно. При истирании технического углерода повышается его дисперсность за счет разрушения крупных гранул, образовавшихся на стадии гранулирования технического углерода. Однако малоинтенсивное непродолжительное истирание не способно разрушить первичную структуру технического углерода и привести к его механической активации, так при 5-минутной механической активации в планетарной мельнице при ускорении мелющих тел 300 м/с² наблюдается снижение удельной поверхности технического углерода на 3,5%, что свидетельствует о разрушении первичной структуры углерода [31]. Можно предполагать, что непродолжительное малоинтенсивное истирание технического углерода в ступке никак не сказывается на его первичной структуре. Верность данного предположения подтверждает сравнение величины адсорбции метиленового голубого, так, величина адсорбции практически не отличается для материала 2 с разной обработкой технического углерода. В результате разрушения крупных агломератов удается более равномерно распределить технический углерод в глинистом материале. Более равномерное распределение, скорее всего, в большей степени препятствует спеканию гли-

Таблица 5. Влияние конечной температуры спекания на характеристики КСАМ

$t_{si}, ^\circ\text{C}$	V_Σ	W_s	W_0	V_{ma}	V_{me}	V_{mi}	M, мг/г	$S_{\text{ВЕТ}}, \text{м}^2/\text{г}$	P, МПа
	см ³ /г								
110	–	0.44	0.02	–	0.44	0.00	–	46	0.45
530	–	0.47	0.02	–	0.47	0.00	–	64	0.5
630	0.53	0.46	0.03	0.07	0.46	0.00	23	81	0.5
770	0.55	0.46	0.02	0.09	0.46	0.00	17	70	0.8
900	0.56	0.44	0.02	0.12	0.44	0.00	16	65	0.6

нистого материала, что свидетельствует о снижении прочности КСАМ.

Предельный объем сорбционного пространства W_s практически не изменяется от температуры спекания, обнаруживая незначительный максимум при 530°C. При этом в зависимости от температуры спекания изменяется удельная площадь поверхности материала, максимальная площадь наблюдается для КСАМ, спеченных при 630°C, затем наблюдается снижение удельной площади поверхности. Величина адсорбции метиленового голубого также с ростом температуры спекания от 630 до 900°C снижается. Снижение площади удельной поверхности, скорее всего, вызвано срастанием частиц технического углерода и уменьшением их площади поверхности, что подтверждается уменьшением величины адсорбции метиленового голубого.

Из данных табл. 5 видно, что с ростом температуры спекания прочность материалов увеличивается, однако не столь значительно, как для исходного глинистого материала. Более низкая прочность, скорее всего, объясняется развитием пористости, уменьшенным содержанием глины в объеме материала, а также затруднением процесса спекания глинистого отхода ввиду наличия в составе технического углерода.

Так как предельный объем сорбционного пространства при изменении температуры практически не меняется, можно говорить о том, что природная пористость глинистого материала не вносит вклада в общую пористость композита. Однако при изменении температуры спекания меняется площадь удельной поверхности материалов. Уменьшение удельной площади поверхности, как указывалось выше, вызвано снижением удельной площади поверхности технического углерода. При постоянстве объема пор изменение параметра $S_{\text{ВЕТ}}$ характеризуется изменением среднего радиуса пор.

Таким образом, изменяя температуру спекания материала в интервалах 600–900°C можно определенным образом варьировать средний радиус пор.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что варьирование количественного соотношения компонентов в диапазоне 25–75 мас.% приводит к линейному изменению прочностных свойств и параметров пористой структуры КСАМ. Количественные параметры пористой структуры КСАМ отличаются от параметров пористой структуры исходных компонентов, что обусловлено влиянием технического углерода на процесс спекания глинистого материала.

Изменение типа глинистого связующего приводит к изменению прочности КСАМ, при этом параметры пористой структуры материала практически не изменяются. Так, использование бентонитовой глины позволяет получить КСАМ с прочностью на раздавливание 2,5 МПа.

Варьирование конечной температуры спекания КСАМ в диапазоне 530–900°C приводит к изменению удельной площади поверхности от 65 до 81 м²/г, при этом объем пор материала остается постоянным. Это дает возможность посредством изменения конечной температуры спекания в некоторой степени варьировать средний радиус пор КСАМ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21–79–30029).

ОБОЗНАЧЕНИЯ

$K_{\text{пар}}$	фактор формы частицы
K_p	фактор формы поры
D	диаметр глобулы, см
d	диаметр устья поры
n	координационное число
γ	коэффициент доступной поверхности для адсорбата
M	величина адсорбции метиленового голубого, мг/г
P	прочность на сжатие по образующей, МПа
$S_{\text{ВЕТ}}$	удельная площадь поверхности, м ² /г
t	температура, °C
V	объем пор, см ³ /г
W_s	предельный объем сорбционного пространства, см ³ /г
W_0	предельный объем адсорбционного пространства, см ³ /г
u	молярный объем бензола, см ³ /ммоль
α	поправка для расчета объема микропор, ммоль/м ²
ρ	плотность, г/см ³
φ	влажность формовочной пасты, мас.%

ИНДЕКСЫ

si	спекание
ma	макропоры
me	мезопоры
mi	микропоры
Σ	суммы объемов пор
tr	истинная
pus	пикнометрическая
app	кажущаяся

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Романков П.Г., Фролов В.Ф., Флисюк О.М. Мас-сообменные процессы химической технологии. СПб.: ХИМИЗДАТ, 2020.
2. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1983.
3. Самонин В.В., Подвизников М.Л., Никонова В.Ю., Спиридонова Е.А., Шевкина А.Ю. Сорбирующие материалы, изделия и процессы управляемой адсорбции. СПб.: Наука, 2009.
4. Aristov Y.I., Gordeeva L.G. "Salt in porous matrix" adsorbents: Design of the phase composition and sorption properties // Kinetics and catalysis. 2009. V. 50. № 1. P. 65. [Аристов Ю.И., Гордеева Л.Г. Адсорбенты "соль в пористой матрице": дизайн фазового состава и сорбционных свойств // Кинетика и катализ. 2009. Т. 50. № 1. С. 72.]
5. Tella J.O., Adekoya J.A., Ajanaku K.O. Mesoporous silicananocarriers as drug delivery systems for anti-tubercular agents: a review // Royal Society open science. 2022. V. 6. № 9.
6. Bauer R.A., Qiu M., Schillo-Armstrong M.C., Snider M.T., Yang Z., Zhou Y., Verweij H. Ultra-Stable inorganic mesoporous Membranes for water purification // Membranes. 2024. V. 14. № 34.
7. Costa J.A.S., de Jesus R.A., Santos D.O., Neris J.B., Figueiredo R.T., Paranhos C.M. Synthesis, functionalization, and environmental application of silica-based mesoporous materials of the M41S and SBA-n families: A review // J. Environ. Chem. Eng. 2021. V. 9. № 3.
8. Gao W., Tang X., Yi H., Jiang S., Yu Q., Xie X., Zhuang R. Mesoporous molecular sieve-based materials for catalytic oxidation of VOC: A review // J. Environ. Sci. 2023. V. 125. P. 112.
9. Beck J.S., Vartuli J.C., Roth W.J., Leonowicz M.E., Kresge C.T., Schmitt K.D. et al. A new family mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates // J. Am. Chem. Soc. 1992. V. 114. № 27. P. 10834.
10. Zienkiewicz-Strzalka M., Pikus S., Skibinska M., Blachnio M., Derylo-Marczewska A. The structure of ordered mesoporous materials synthesized from aluminum phyllosilicate clay // Molecules. 2023. V. 28. № 6.
11. Vinogradov V.V., Agafonov A.V., Vinogradov A.V. Sol-gel synthesis of nanostructured materials based on aluminum oxide with preset texture properties // Protection of metals and physical chemistry of surface. 2010. V. 46. № 5. P. 582.
12. Иванова И.И., Князева Е.Е., Маерле А.А., Касьянов И.А. Дизайн микро-мезопористых катализаторов на основе цеолитов для процессов нефтехимического и органического синтеза // Кинетика и катализ. 2015. Т. 56. № 4. С. 556.
13. Самонин В.В., Подвизников М.Л., Спиридонова Е.А., Хрылова Е.Д., Хохлачев С.П., Гарабаджиу А.В. Получение композиционных сорбционно-активных материалов состава "технический углерод – глинистый материал" из техногенных отходов // Российский химический журнал. 2022. Т. 66. № 3. С. 61.
14. Koshelev M.M., Ulyanov V.V., Kharchuk S.E. Study of the fractional composition of liquid products of pyrolysis of solid organic waste in liquid lead // Theoretical foundation of chemical engineering. 2021. V. 55. № 4. P. 671. [Кошелев М.М., Ульянов В.В., Харчук С.Е. Исследования фракционного состава жидких продуктов пиролиза твердых органических отходов в жидком свинце. Теорет. основы хим. технологии. 2021. Т. 55. № 4. С. 489.]
15. Alekseev N.I., Arapov O.V., Bodyagin B.O., et al. Activation of the carbon component of shungite-III and the sorption capacity of the material for hydrogen. Russian journal of applied chemistry // Russian journal of applied chemistry. 2006. V. 79. № 9. P. 1423. [Алексеев Н.И., Арапов О.В., Бодягин Б.О. и др. Активизация углеродной составляющей шунгита-III и сорбционная емкость материала по водороду // Журнал прикладной химии. 2006. Т. 79. № 9. С. 1439.]
16. Мусина У.Ш., Самонин В.В. Углерод-минеральный состав шунгитовых пород Коксуского месторождения Казахстана // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). 2013. № 19. С. 39.
17. Plaksin G.V., Baklanova A.V., Lavrenov A.V., Likholobov V.A. Carbon materials from the sibunit family and methods for controlling their properties // Solid fuel chemistry. 2014. V. 48. № 6. P. 349 [Плаксин Г.В., Бакланова О.Н., Лавренов А.В., Лихолобов В.А. Углеродные материалы семейства СИБУНИТ и некоторые методы регулирования их свойств // Химия твердого топлива. 2014. № 6. С. 26.]
18. Плаксин Г.В. Пористые углеродные материалы типа сибунита // Химия в интересах устойчивого развития. 2001. Т. 9. С. 609.
19. Rat'ko A.I., Ivanets A.I., Azarov S.M. Effect of additives on the pore structure of ceramics based on crystalline SiO₂ // Inorganic materials. 2008. V. 44. № 7. P. 778. [Ратко А.И., Иванец А.И., Азаров С.М. Влияние добавок на пористую структуру керамики на основе кристаллического SiO₂ // Неорганические материалы. 2008. Т. 44. № 7. С. 883.]
20. Кузатов П.В. Использование пористых углеродных материалов в качестве носителей для катализаторов // Башкирский химический журнал. 2011. Т. 18. № 1. С. 98.
21. Самонин В.В., Федоров Н.Ф. К вопросу обоснования подбора исходных компонентов для получения композиционных сорбирующих материалов по технологии наполненных полимеров // Журнал прикладной химии. 1997. Т. 70. № 1. С. 51.
22. Kugatov P.V., Ivashkina E.A., Zhirnov B.S. Granular carbon adsorbent based on carbon black and synthetic pitch // Solid fuel chemistry. 2023. V. 57. № 6. P. 423. [Кугатов П.В., Ивашкина Е.А., Жирнов Б.С. Гранулированный углеродный адсорбент на основе сажи и синтетического пека // Химия твердого топлива. 2023. № 6. С. 61.]
23. Карнаухов А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. Новосибирск: Наука. Сиб. Предприятие РАН. 1999.
24. Flisyuk O.M., Martsulevich N.A., Shininov T.N. Granulation of powder materials in a high-speed granulator // Russian journal of applied chemistry. 2016. V. 89.

- № 4. P. 603. [Флисюк О.М., Марцулевич Н.А., Шининов Т.Н. Гранулирование порошкообразных материалов в скоростном грануляторе // Журнал прикладной химии. 2016. Т. 89. № 4. С. 489.]
25. *Flisyuk O.M., Frolov V.F., Sidorenko Y.S.* Theoretical analysis of the enlargement of particles in flow apparatuses with a fluidized bed // *Theoretical foundations of chemical engineering*. 2010. V. 44. № 1. P. 116. [Флисюк О.М., Фролов В.Ф., Сидоренко Ю.С. Теоретический анализ процессов укрупнения частиц в проточных аппаратах со взвешенным слоем // Теоретические основы химической технологии. 2010. Т. 44. № 1. С. 118.]
26. *Samonin V.V., Slutsker E.M.* Adsorption properties of fullerene blacks // *Russian journal of physical chemistry*. 2003. [Самонин В.В., Слуцкер Е.М. Адсорбционные свойства фуллереновых саж // Журн. Физ. химии. 2003. Т. 77. № 7. С. 1287.]
27. Электронный ресурс: <https://rpn.gov.ru/activity/regulation/kadastr/fkko/>
28. *Khaidapova D.D., Pestonova E.A.* Strength of interparticle bonds in soil pastes and aggregates // *Eurasian soil science*. 2007. V. 40. № 11. P. 1187. [Хайдапова Д.Д., Пестонова Е.А. Прочность межчастичных связей в почвенных пастах и агрегатах // Почвоведение. 2007. № 11. С. 1330.]
29. *Дашко Р.Э., Александрова О.Ю., Котюков П.В., Шидловская А.В.* Особенности инженерно-геологических условий Санкт-Петербурга // Развитие городов и геотехническое строительство. 2011. № 1. С. 1.
30. *Butman M.F., Ovchinnikov N.L., Karasev N.S., Kapinos A.N., Belozero A.G., Kochkina N.E.* Adsorption of anion and cation dyes onto pillared montmorillonite // *Protection of materials and physical chemistry of surfaces*. 2017. V. 53. № 4. P. 632. [Бутман М.Ф., Овчинников Н.Л., Карасев Н.С., Капинос А.П., Белозеров А.Г., Кочкина Н.Е. Адсорбция анионных и катионных красителей на пилларном монтмориллоните // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2017. Т. 53. № 4. С. 361–367.]
31. *Knyazheva O.A., Baklanova O.N., Lavrenov A.V., Muromtsev I.V., Trenikhin M.V., Mitryaeva N.S., Russkih G.S.* Changes in the morphology and size of carbon black agglomerates upon mechanical activation // *Russian journal of applied chemistry*. 2017. V. 90. № 12. P. 1953. [Княжева О.А., Бакланова О.Н., Лавренов А.В., Муромец И.В., Тренихин М.В., Митряева Н.С., Русских Г.С. Изменение морфологии и размеров агломератов технического углерода при механической активации // Журнал прикладной химии. 2017. Т. 90. № 12. С. 1623.]