

ФОРМОВАННЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ ИЗ ОТХОДОВ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

Н.В. Сыч¹, Н.Т. Картель², С.И. Трофименко¹, Н.Н. Цыба¹

*Институт сорбции и проблем эндоэкологии Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова 13, 03164 Киев-164*

*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова 17, 03164 Киев-164*

На основе порошкообразных активированных углей, полученных при переработке использованной ПЭТ тары и упаковки, приготовлены таблетированные наноматериалы, определены оптимальные соотношения активный уголь/связующее. По изотермам низкотемпературной адсорбции азота охарактеризована пористая структура полученных образцов. Показана возможность получения сорбционных материалов, с высокими удельными показателями поверхности.

Введение

В настоящее время нанотехнологии прочно вошли в повседневную жизнь, ими обозначают приоритетные направления научно-технической деятельности [1, 2]. Всего за несколько последних лет разработаны сотни наноструктурированных продуктов конструкционного и функционального назначения и реализованы десятки способов их получения и производства. Современные нанотехнологии нашли свое приложение и в нанохимии, в том числе создании функционализированных углеродных нанопористых материалов для защиты окружающей среды.

Для различных областей применения необходимы наноматериалы со специфичным комплексом свойств: определенной пористой структурой, составом поверхностных функциональных групп, прочностью, степенью чистоты и т.п. Как известно, лимитирующим фактором при разработке и использовании сорбционных материалов является их цена. С этой точки зрения предпочтительным сырьем являются различные пищевые и бытовые отходы [3 – 6], в частности, полимерная тара и упаковка из полиэтилентерефталата (ПЭТ) [7 – 9]. В большинстве случаев ПЭТ-тара используется однократно. Поэтому утилизация отходов такого вида имеет жизненно важное значение. Кроме того, переработка ПЭТ отходов на продукцию хозяйственного назначения приводит к тому, что через год-два она превращается в твердые бытовые отходы, что, на самом деле, не уменьшает объемов возрастающих отходов, а только создает иллюзию их утилизации. Альтернативным решением существующих способов переработки использованной ПЭТ-тары есть возможность получения принципиально новой продукции – дешевых углеродных адсорбентов [7 – 9]. Переработка такого отхода может служить двойной выгоде. Первая – это утилизация нежелательного отхода, тысячи тонн которого ежегодно выбрасываются в виде использованной пластиковой тары. Вторая – получаемые при переработке ПЭТ отходов адсорбенты можно эффективно использовать в сорбционных технологиях. Это может внести посильный вклад в решение многих повседневных проблем, касающихся оздоровления окружающей среды.

В предыдущих работах нами была показана возможность переработки такого отхода в высокопористые порошкообразные материалы [10 – 14]. Следует отметить, что использование порошкообразных сорбционных материалов не всегда удобно в приме-

нении, в некоторых случаях существует потребность в формованных (таблетированных, гранулированных) адсорбентах. Кроме того, в процессе формования можно изменять пористую структуру получаемых адсорбентов и, таким образом, создавать ассортимент сорбционной продукции с определенным набором порометрических характеристик. Распределяя и связывая монодисперсные порошки определенным способом по законам плотнейших упаковок, можно получать наноматериалы с развитым удельным объемом пор $\sim 0,5 \text{ см}^3/\text{см}^3$ и узким его распределением по эквивалентным радиусам [15].

Результаты и их обсуждение

Целью данной работы было получение формованных углеродных адсорбентов с высокими значениями удельной поверхности из порошкообразных активных углей, полученных при переработке использованной ПЭТ тары и упаковки, исследование их сорбционных и порометрических свойств.

Образцы сорбирующих наноматериалов создавали на основе порошкообразного угля из ПЭТ, технология получения которого сводилась к химическому активированию полимерной матрицы серной кислотой [10 – 12]. Насыпная плотность такого адсорбента составляла $0,15 \text{ г}/\text{см}^3$, объем сорбционных пор по бензолу (V_S) – $0,94 \text{ см}^3/\text{г}$, удельная поверхность $S_{\text{ВЕТ}} = 1030 \text{ м}^2/\text{г}$.

Поскольку на структуру и качество адсорбентов большое влияние оказывает гранулометрический состав, активированные угли (АУ) тщательно измельчали с целью получения ультрадисперсных порошков. При выборе оптимальной степени помола размер частиц колебался от 160 до 50 мкм. Уменьшение размера помола способствует улучшению спекания благодаря увеличению числа контактов между отдельными частицами, которые образуются в процессе прессования.

Шихту для создания наноматериалов получали смешиванием активированного угля из ПЭТ со связующим в определенных весовых соотношениях, затем смеси подвергали формованию путем изостатического прессования при температуре $100 \text{ }^\circ\text{C}$. Формованный продукт представлял собой таблетку размером $5 \times 2 \text{ мм}$. В качестве связующего использовали новолачную фенолформальдегидную смолу (ФФС) и карбоксиметилцеллюлозу (КМЦ). После формования таблетки кратковременно активировали водяным паром при температуре $850 \text{ }^\circ\text{C}$ с целью восстановления пористости, которая незначительно уменьшается в процессе прессования.

Соотношение АУ/связующее подбирали с учетом создания сорбционных материалов с высокими порометрическими характеристиками с сохранением достаточно высокой прочности (табл. 1).

Таблица 1. Состав шихты для приготовления таблеток

Образцы	АУ, мас. %	Связующее	
		Карбоксиметилцеллюлоза, мас. %	Новолачная смола, мас. %
АУ-ФФС-1	90	10	-
АУ-ФФС-2	80	20	-
АУ-ФФС-3	70	30	-
АУ-КМЦ-1	90	-	10
АУ-КМЦ-2	80	-	20
АУ-КМЦ-3	70	-	30

Предварительно пористую структуру формованных наноматериалов оценивали путем измерения объема сорбционных пор по бензолу. Полную информацию о пористой

структуре получали при помощи физической адсорбции азота при температуре 77К с использованием газоадсорбционного анализатора NOVA 2200 (Quantachrome, USA). Перед проведением измерений образцы выдерживали в вакууме $1 \cdot 10^{-4}$ Торр при температуре 180 °С в течение 4 ч. Удельную поверхность рассчитывали при помощи уравнения БЭТ ($S_{\text{БЭТ}}$). t-Plot метод использовали для оценки объема мезо- и микропор (V_{mi}), а также поверхности микропор (S_{mi}). Распределение пор по размерам рассчитывали при помощи метода функциональной теории плотности (DFT). Суммарный объем пор оценивали по объему жидкого азота адсорбированного при относительном давлении $p/p^0 = 0,99$. Объем мезопор рассчитывали как разницу между суммарным объемом пор и объемом микропор.

Изменение порометрических характеристик и сорбционных свойств формованных адсорбентов в процессе термообработки представлено в табл. 2. Как видно, при незначительных величинах обгара (7 – 25 %) удается восстановить, а в некоторых случаях увеличить объем сорбционных до величин 0,6 – 0,9 см³/г. Сорбционная активность по йоду достаточно велика и колеблется в пределах 60 – 70 %. Поглотительная способность по метиленовому голубому составляет 160 – 220 мг/г. Максимальными сорбционными характеристиками владеют образцы: АУ-ФФС-2 с содержанием новолачной смолы 20 % и АУ-КМЦ-2 с таким же содержанием карбоксиметилцеллюлозы. Повышение содержания связующего приводит к снижению прочностных и сорбционных характеристик.

Таблица 2. Изменение порометрических характеристик и сорбционных свойств таблетированных адсорбентов в процессе активирования

Образец	Время выдержки, τ , ч	Обгар, %	Объем сорбционных пор по бензолу, V_s , см ³ /г	Сорбционная активность	
				по МГ, мг/г	по J ₂ , %
АУ-ФФС-1	0,25	7,4	0,57	188	68
	0,50	10,7	0,80		
АУ-ФФС-2	0,25	8,3	0,61	220	70
	0,50	13,8	0,96		
АУ-ФФС-3	0,25	13,7	0,56	162	62
	0,50	24,4	0,76		
АУ-КМЦ-1	0,25	7,6	0,56	172	64
	0,50	11,0	0,78		
АУ-КМЦ-2	0,25	8,6	0,59	208	72
	0,50	14,0	0,88		
АУ-КМЦ-3	0,25	14,2	0,52	170	67
	0,50	24,5	0,72		

На рис. 1 представлены изотермы низкотемпературной адсорбции – десорбции азота на активных углях АУ-ФФС-2, АУ-КМЦ-2. Полученные изотермы адсорбции характеризуются изотермами I типа согласно классификации ЮПАК [16]. Это преимущественно микропористые угли, для которых имеет место заполнение супермикропор и мезопор малого размера. При значениях относительного давления $p/p^0 \geq 0,7$ наблюдается выход на плато.

На рис. 2 представлено распределение размеров пор по радиусам, вычисленное методом функциональной теории плотности по адсорбционной кривой. Дифференциальные кривые охватывают достаточно узкий интервал радиусов, который колеблется в пределах 0,6 – 2,4 нм. Эффективный радиус для обеих образцов практически совпадает и составляет 1,4 нм.

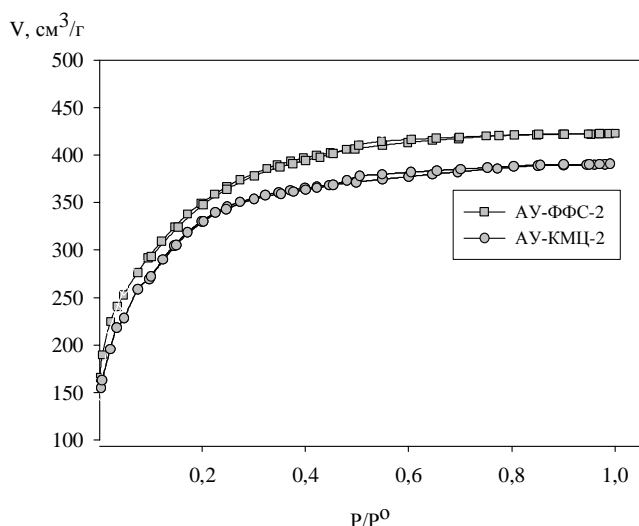


Рис. 1. Изотерма сорбции – десорбции азота (77К) таблетированными углями на основе порошкообразных активированных углей из ПЭТ с добавлением связующего.

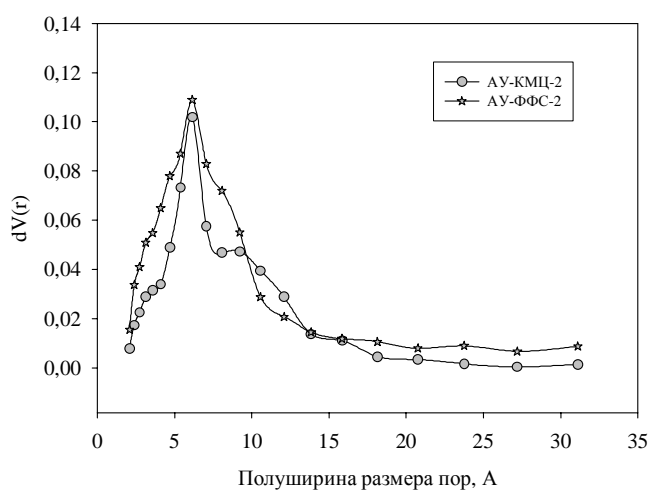


Рис. 2. Распределение объема пор по размерам для таблетированных углей на основе порошкообразных активированных углей из ПЭТ с добавлением связующего.

В табл. 3 представлены порометрические характеристики полученных формованных адсорбентов, рассчитанные из изотерм адсорбции – десорбции. Из таблицы следует, что таблетки на основе дисперсных порошков из отработанного ПЭТ обладают высокими удельными поверхностями по БЭТ (1160 – 1275 м²/г) с преобладанием микропористой составляющей ($S_{mi} = 840...900$ м²/г) и достаточно развитой мезопористостью ($S_{me} = 318...368$ м²/г). Следует отметить, что в целом удельная поверхность полученных таблетированных адсорбентов несколько выше соответствующего показателя для исходного активированного угля из ПЭТ ($S_{вет} = 1030$ м²/г).

Таблица 3. Порометрические характеристики таблетированных наноматериалов

Образец	Удельная поверхность по БЭТ, м ² /г	Удельная поверхность переходных пор, м ² /г	Удельная поверхность микропор, м ² /г	Объем микропор V _{mi} , см ³ /г	Суммарный объем пор V _t , см ³ /г	Соотношение V _{mi} /V _t , %
АУ-ФФС-2	1275	368	907	0,45	0,70	64,3
АУ-КМЦ-2	1160	318	842	0,43	0,68	63,2

В табл. 4 приведены сравнительные порометрические характеристики лучших таблетированных образцов и промышленного гранулированного угля СКТ [17]. Из таблицы видно, что полученные формованные адсорбенты обладают сопоставимыми

характеристиками удельных объемов пор, что свидетельствует о конкурентно-способности разрабатываемых таблетированных углей с лучшими промышленными образцами.

Таблица 4. Сравнительные порометрические характеристики полученных формованных адсорбентов и промышленного гранулированного угля СКТ

Образец	Удельный объем пор, см ³ /г			
	V _Σ	V _{mi}	V _{me}	V _{ma}
АУ-ФФС-2	0,70	0,45	0,18	0,07
АУ-КМЦ-2	0,66	0,43	0,19	0,06
СКТ	0,80	0,44	0,20	0,16

Выводы

На основе порошкообразных активированных углей, полученных при переработке использованной ПЭТ тары и упаковки, приготовлены таблетированные наноматериалы, определены оптимальные соотношения активный уголь/связующее, которые составляют 80:20.

По изотермам низкотемпературной адсорбции азота охарактеризована пористая структура полученных образцов. Установлено, что полученные сорбционные материалы обладают микро-мезопористой структурой с эффективным радиусом пор 1,4 нм. Величина удельной поверхности достигает 1280 м²/г.

Литература

1. Лучинин В.В. Введение в индустрию наносистем // Нано- и микросистемная техника. – 2005. – № 5. – С. 2 – 10.
2. Асеев А.Л. Наноматериалы и нанотехнологии // Нано- и микросистемная техника. – 2005. – № 3. – С. 2 – 9.
3. Granular activated carbons from powdered samples using clays as binders for the adsorption of organic vapor / A.P. Carvalho, A.S. Mestre, J. Pires, M.L. Pinto, M.E. Rosa // Micropor. Mesopor. Mater. – 2006. – V. 93. – P. 226 – 231.
4. Activated carbons from waste biomass by sulfuric acid activation and their use on methylene blue adsorption / S. Karagoz, T. Tay, S. Ucar, M. Erdem // Bioresour. Technol. – 2008. – V. 99. – P. 6214 – 6222.
5. Removal of heavy metals by adsorbent prepared from pyrolyzed coffee residues and clay / V. Boonamnuayvitaya, C. Chaiya, W. Tanthapanichakoon, S. Jarudilokkul // Separation and Purification Technology. – 2004. – V. 35. – P. 11 – 22.
6. Получение активного угля из отходов производства растворимого кофе / В.М. Мухин, И.Д. Зубова, В.М. Чумаков, И.Н. Зубова, С.Н. Соловьева // Матер. XI Всеросс. симп.: Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности. – 2007. – Москва – Клязьма. – С. 68.
7. Textural development and hydrogen adsorption of carbon materials from PET waste / J.B. Parra, C.O. Ania, A. Arenillas, F. Rubeira, J.M. Palacios, J.J. Pis // J. Alloys Compd. – 2004. – V. 379. – P. 280 – 289.
8. Structural changes in polyethylene terephthalate (PET) waste materials caused by pyrolysis and CO₂ activation / J.B. Parra, C.O. Ania, A. Arenillas, F. Rubeira, J.J. Pis, J.M. Palacios // Adsorp. Sci. Technol. – 2006. – V. 24. – P. 439 – 450.
9. Waste-derived activated carbons for removal of ibuprofen from solution: Role of surface chemistry and pore structure / A.S.Mestre, J.Pires, J.M.F. Nogueira, J.B. Parra, A.P.Carvalho, C.O.Ania // Bioresour. Techn. – 2009. – V. 100. – P. 1720 – 1726.

10. Переработка полиэтилентерефталатной крошки из пластиковой тары в высокопористый адсорбирующий материал / Н.В. Сыч, Н.Т. Картель, А.Д. Николайчук, Н.Н. Цыба, Т.И. Миронюк, Г.А. Ковтун // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2002. – № 5. – С. 35 – 38.
11. Effect of combined activation on the preparation of high porous active carbons from granulated post-consumer polyethyleneterephthalate / N.T. Kartel, N.V. Sych, N.N. Tsyba, V.V. Strelko // J. Appl. Surf. Sci. – 2006. – V. 252. – № 23. – P. 8062 – 8066.
12. Патент України №84806 МПК⁷ B01J 20/20, 20/30; C01B31/08, 31/10; C08J11/04, 11/10. / Н.В. Сыч, М.Т. Картель, С.І. Трофименко, А.Д. Николайчук, М.М. Цыба // Спосіб одержання вуглецевого адсорбента з відходів поліетилентерефталату. Опубл. 25.11.2008.
13. Сыч Н.В. Пористая структура активных углей, полученных из ПЭТ-отходов, предварительно импрегнированных соединениями серы // ЖПХ. – 2008. – Т. 81, Вып. 6. – С. 1009 – 1013.
14. Kartel M.T., Tsyba M.M., Strelko V.V. Preparation of porous carbons by chemical activation of polyethyleneterephthalate // Carbon. – 2006. – V. 44. – № 5. – P. 1019 – 1022.
15. Федоров Н.Ф., Ивахнюк Г.К., Бабкин О.Э. Адсорбенты на основе ультрадисперсных порошков и их пористая структура // ЖПХ. – 1990. – Т. 63. – № 4. – С. 787 – 791.
16. Reporting physisorption data for gas/solid systems (with special reference to the determination of surface area and porosity) / K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquero, T. Siemieniewska // Pure @ Appl Chem. – 1985. – V. 57. – P. 603 – 619.
17. Мухин В.М., Тарасов А.В., Клушин В.Н. Активные угли России. – М.: Metallurgy, 2000. – 352 с.

MOLDED NANOMATERIALS ON THE BASE OF ACTIVATED CARBONS FROM POLYETHYLENETEREPHTHALATE WASTE

N.V. Sych, N.T. Kartel, S.I. Trofimenko, N.N. Tsyba

*Institute for Sorption and Endoecology Problems of National Academy of Sciences of Ukraine
General Naumov Str. 13, 03164 Kyiv-164*

*Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
General Naumov Str. 17, 03164, Kyiv-164*

Pellet nanomaterials have been prepared on the base of powder-like activated carbons, obtained under post-consumer PET packing processing, Optimal active carbon/binding agent ratios have been defined. Porous structure of samples have been characterized by isotherms of low-temperature adsorption of N₂. It was shown the possibility of high specific surface area adsorbents preparation.