

ОСОБЕННОСТИ КАРБОНИЗАЦИИ ОБРАЗЦОВ ХЛОПКОВОГО ПУХА С ПОМОЩЬЮ МИКРОВОЛНОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

И.Г. Дьячкова¹⁾, Д.А. Золотов¹⁾, А.С. Кумсков¹⁾,
И.С. Волчков¹⁾, В.В. Берестов²⁾, Е.В. Матвеев²⁾

¹⁾ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН,
Ленинский пр. 59, Москва 119333, Россия,

sig74@mail.ru, zolotovden1985@gmail.com, a.kumskov@gmail.com, volch2862@gmail.com

²⁾НИИ Перспективных материалов и технологий,
ул. Щербаковская 53, Москва 105187, Россия,
vberestov97@gmail.com, maegor@gmail.com

В работе представлены результаты исследования воздействия интенсивного микроволнового излучения на высокомолекулярное органическое вещество. В качестве образцов, подвергшихся СВЧ обработке, использовались образцы целлюлозы. Данное исследование направлено на изучение условий и результатов пиролитической карбонизации высокомолекулярного вещества под действием СВЧ поля с целью получения высокоактивированных углематериалов. Проводится сравнение с традиционным термическим методом нагрева, а также с серийно выпускаемым высокопористым углеродным волокном Бусофит Т-1. Установлено, что СВЧ активацию можно проводить одноэтапно в среде CO₂, в отличие от классического термического метода. Проведенные исследования показали, что все активированные образцы имеют высокопористую аморфную структуру поверхности волокна, причем оптимальный размер мезопор (20-50 нм), приближенный к серийному образцу Бусофит Т-1 (10-70 нм), имеет СВЧ-обработанный образец, что важно для хороших адсорбентов. Кроме того, обнаружено образование многостенных углеродных нанотрубок в СВЧ активированном образце, также, как и в серийном образце «Бусофит». Активированный углеродный материал, содержащий нанотрубки, имеет заметно развитую мезо- и микропористость, что приводит к увеличению адсорбционной активности.

Ключевые слова: хлопковый пух; СВЧ; карбонизация; активация; электронная микроскопия; рентгенофазовый анализ; адсорбционная активность.

PECULIARITIES OF THE CARBONIZATION OF LINT COTTON SAMPLES USING MICROWAVE RADIATION

Irina Dyachkova¹⁾, Denis Zolotov¹⁾, Andrey Kumskov¹⁾,
Ivan Volchikov¹⁾, Valentin Berestov²⁾, Egor Matveev²⁾

¹⁾FSRC «Crystallography and Photonics» RAS, 59 Leninsky Ave., 119333 Moscow, Russia,
sig74@mail.ru, zolotovden1985@gmail.com, a.kumskov@gmail.com, volch2862@gmail.com

²⁾Research Institute of Advanced Materials and Technologies, 53 Scherbakovskaya Str.,
105187 Russia, Moscow, vberestov97@gmail.com, maegor@gmail.com

This paper presents the results of a study of the effect of intense microwave radiation on high-molecular-weight organic matter. Cellulose samples were used as microwave-treated samples. This study is aimed at studying the conditions and results of pyrolytic carbonization of high-molecular-weight substance under the action of microwave field in order to obtain highly activated carbon materials. A comparison is made with the traditional thermal method of heating, as well as with the commercially available highly porous carbon fiber Busofit T-1. It was found that UHF (Ultra High Frequency) activation can be carried out in a single stage in CO₂ medium, in contrast to the classical thermal method. Studies have shown that all activated samples have a highly porous amorphous fiber surface structure, with the optimal size of mesopores (20-50 nm), which is close to the serial sample "Busofit T-1" (10-70 nm), has the microwave-treated sample, which is important for good adsorbents. In addition, the formation of multi-walled carbon nanotubes in the microwave-activated sample, similar to the serial "Busofit", was found. The activated carbon material containing nanotubes has a markedly developed meso- and microporosity, which leads to an increase in adsorption activity.

Keywords: lint cotton; microwave; carbonization; activation; electron microscopy; X-ray phase analysis; adsorption activity.

Введение

Применение микроволнового пиролиза в производстве активированных углематериалов (АУМ) обладает рядом преимуществ, выразившихся в резком сокращении времени обработки прекурсоров [1], высокой энергоэффективности в сочетании с объёмным характером нагрева [2], увеличении размера пор на поверхности углематериала [3] и ряд других. Однако, наряду достоинствами применения микроволн для целей получения АУМ остаются нерешёнными некоторые задачи, связанные с практической реализацией микроволновой карбонизации высокомолекулярных органических соединений.

Основной целью настоящей работы является исследование синтеза недорогого и качественного АУМ из хлопкового пуха, который является отходом текстильного производства. Для этого использовались традиционный термический и СВЧ метод, с акцентом на влияние последнего режима нагрева на структуру и свойства конечного продукта в сравнении с традиционным методом (в том числе, образец углеволокнистого сорбента Бусофит Т-1, серийного производства).

Для определения и сравнения физико-химических свойств полученного разными способами АУМ использовались методы: электронная микроскопия (ЭМ), рентгенофазовый анализ (РФА) и анализ адсорбционной активности.

Методика эксперимента

Исследовались образцы, полученные в ходе карбонизации (с последующей активацией) хлопкового пуха, представляющие собой отходы текстильного производства, термическим и СВЧ-методом, а также серийный образец Бусофит Т-1, представляющий собой активированную углеродную ткань. СВЧ-карбонизацию пропитанного 5% H_3PO_4 образца хлопкового пуха (СВЧ-К) проводили при скорости потока Ar 0.8 л/мин в течении 10 минут и в среде CO_2 также в течении 10 минут при СВЧ мощности ~500 Вт. Масса

образца после карбонизации – 0.785 г. Процесс карбонизации с частичной активацией (СВЧ-А) проводили в два этапа: в среде CO_2 в течение 5 минут, а затем на воздухе в течение 120 секунд при СВЧ мощности ~500 Вт. Масса образца после активации – 0.308 г. Термическую карбонизацию пропитанного 5% H_3PO_4 образца хлопкового пуха (Т-К) проводили в потоке Ar 0.8 л/мин в течении 50 минут при нагреве от 20 до 900°C со скоростью 10°C/мин. Масса образца после карбонизации – 0.945 г. Последующую термическую активацию карбонизированного образца (Т-А) проводили в потоке CO_2 при 900°C, поток 0.8 л/мин в течении 40 мин. Масса образца после активации – 0.286 г.

Результаты и их обсуждение

ЭМ-исследования показали, что волокна СВЧ-А образца имеют поры размером 0.5-1.2 мкм. Некоторые фибриллы для СВЧ-А образца имеют мезопоры размером 20-50 нм и 30-200 нм для Т-А образца. Фибриллы образца Бусофит насыщены мезопорами размером 10-70 нм. В СВЧ-А и образце Бусофит обнаружены многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ). В образце Т-А, также как и в Т-К, отдельные фибриллы декорированы наночастицами кальция диаметром 100-200 нм.

Элементные составы волокон образцов СВЧ-А и Бусофит схожи и включают в себя углерод и кислород, за исключением присутствия в образце СВЧ-А фосфора, что является следствием пропитки его ортофосфорной кислотой. В образце Т-А преобладают углерод, фосфор, кальций, кремний и кислород.

На рис. 1а представлены дифрактограммы для всех трех исследуемых активированных образцов углеродных материалов. В образце СВЧ-А присутствуют пики: кальция, Graphite-2H, Calcium Hydrogen Phosphate. Также (рис. 1б) наблюдаются три пика, характерные для МУНТ [(002), (100) и (004)], причем самый сильный пик в области угла 26.3° в спектре графита соответствует дифракции

на плоскостях, образуемых его sp^2 -углеродными слоями (графеновыми слоями). Надо отметить, что ассиметричный пик в районе $2\theta=11.7^\circ$, характерный для углеродных аморфных структур, отсутствует, малоинтенсивные пики при углах 44° и 54° можно отнести к МУНТ – (100) и (004), соответственно. Образец СВЧ-А, согласно результатам рентгенофазового анализа, имеет повышенную степень аморфности графитоподобной фазы, относительно образцов Т-А и Бусофит, что может говорить о присутствии в структуре образца СВЧ-А МУНТ, т.к. они отличаются большей аморфностью, в сравнении с кристаллическими углеродом или графитом.

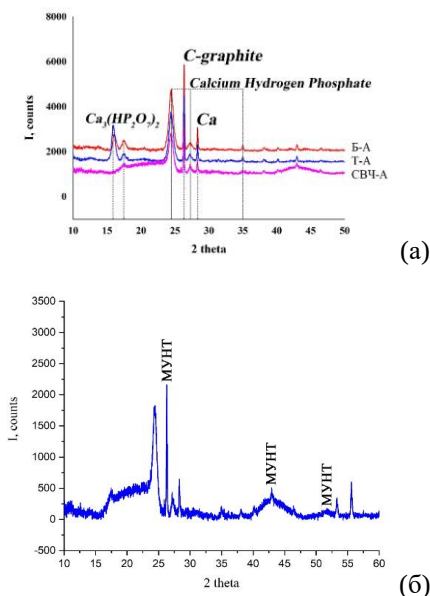


Рис. 1. Дифрактограммы активированных образцов: а – СВЧ-А, Т-А, Бусофит (Б-А) (разнесены по оси ординат); б – пики МУНТ для образца СВЧ-А

Для всех карбонизированных и активированных разными методами образцов в работе были определены значения адсорбционной активности по МС [4]. Адсорбционная активность СВЧ карбонизированного образца почти в 5 раз, чем у термически карбонизированного образца. При этом, на процесс СВЧ карбонизации затрачивалось в 2.5 раза меньше времени. Кроме того, при СВЧ обработке в течении 5 минут в среде CO_2 и в два этапа на воздухе по 1 минуте в областях более актив-

ного температурного воздействия появляются области глубокого черного цвета, характерные для активированных углей. Адсорбционная активность этих областей по МС составила 451.6 мг/г, что сопоставимо с активностью термически активированного образца (576.84 мг/г) и сорбента Бусофит Т-1 (300.44 мг/г).

Закключение

Установлено, что СВЧ метод с использованием H_3PO_4 в качестве активирующего агента хорошо подходит для получения АУМ из хлопкового пуха. Карбонизация всего объема образца хлопкового пуха (3 г), пропитанного H_3PO_4 , происходит в течение 20 минут последовательно в два этапа в средах Ar и CO_2 . СВЧ активацию можно проводить одноэтапно в среде CO_2 , в отличие от классического термического метода, использующей два этапа (карбонизация+активация) со сменой газа Ar на CO_2 . Это позволяет ускорить и удешевить процесс производства АУМ.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН в части электронных и рентгеновских исследований, в рамках задания Минобрнауки России FNER-2022-0002 в части получения образцов и исследования адсорбции.

Библиографические ссылки

1. Villota S., Lei H., Villota E., Qian M., Lavarias J., Taylan V. et al. Microwave-assisted activation of waste cocoa pod husk by H_3PO_4 and KOH—comparative insight into textural properties and pore development. *ACS Omega* 2019; 4(4): 7088-7095.
2. Villota E., Lei H., Qian M., Yang Z., Villota S., Yadavalli G. et al. Optimizing microwave-assisted pyrolysis of phosphoric acid-activated biomass: impact of concentration on heating rate and carbonization time. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 2018; 6(1): 1318-1326.
3. Foo K.Y., Hameed B.H. Factors affecting the carbon yield and adsorption capability of the mango-steen peel activated carbon prepared by microwave assisted K_2CO_3 activation. *Chemical Engineering Journal* 2012; 180: 66-74.
4. ГОСТ 4453-74. Уголь активный осветляющий древесный порошкообразный. Технические условия. Дата введения 1 января 1976 г.