

ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ КАК МЕТОД ОЦЕНКИ КАЧЕСТВА РЕГЕНЕРАЦИИ АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ, ИСПОЛЬЗУЕМОГО ДЛЯ ОЧИСТКИ ГЛИЦЕРИНА

Н.В. Борисенко¹, Я.Н. Чубенко², И.И. Войтко², Т.С. Чорна³

¹Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина, e-mail: borysenko@nas.gov.ua

²Национальный авиационный университет, просп. Комарова, 1, Киев, 03058, Украина

³ООО «Укрхимресурс», ул. В. Нестерчука, 1, Калиновка, Винницкая обл., 22400, Украина

В работе исследовался гранулированный и порошковый активированные угли (АУ) – исходные и отработанные с адсорбированными примесями после очистки технического глицерина и последующей промывки водой. Цель работы – количественное определение адсорбированных примесей в отработанном АУ с помощью термического анализа (ТА) и установление оптимальных условий термической регенерации АУ. Методом ТА установлено, что отработанный АУ содержит до 22,8 масс. % H_2O и до 44,6 масс. % $C_3H_5(OH)_3$. Исходя из данных ТА, предложено регенерировать АУ нагреванием при 400 °С на воздухе. Регенерация гранулированного образца АУ проходит полностью, тогда как для порошкового образца АУ удельная площадь поверхности по аргону восстанавливается только на 22 % от исходной 2170 м²/г. Приведены изотермы адсорбции метиленового синего (МС) исходных и отработанных АУ. Значения $S_{МС}$, рассчитанные по адсорбции метиленового синего для отработанных образцов АУ, сильно завышены по сравнению с S_{Ar} . Вероятно МС вытесняет глицерин с поверхности АУ или взаимодействует с ним образуя комплексы.

Ключевые слова: активированный уголь, регенерация, термический анализ

Введение

Глицерин, простейший трёхатомный спирт $C_3H_5(OH)_3$ – продукт многотоннажной химической промышленности. Он используется в лакокрасочной, пищевой, медицинской, текстильной, бумажной, кожевенной промышленности, табачном производстве, сельском хозяйстве, производстве моющих и косметических средств, пластмасс, таких как полиуретаны, глифталевые, алкидные и эпоксидные смолы [1].

Глицерин в больших количествах получается при переработке масличных сельскохозяйственных культур, в том числе на биодизельное топливо [1]. Проблема заключается в том, что полученный по этим технологиям глицерин очень загрязнен натриевыми и калиевыми мылами высших органических кислот (15 – 25% примесей) и не может использоваться в данном виде [2]. Именно поэтому актуальной является разработка новых и усовершенствование известных способов очистки так называемого «сырого» глицерина.

Надежным способом очистки глицерина от примесей является адсорбция их с помощью активированного угля (АУ) [3]. Однако этот способ имеет существенные недостатки, в первую очередь связанные с одноразовым использованием дорогого сорбента. В работе предложена термическая регенерация АУ на воздухе и в инертной

атмосфере, что позволит повторное, а возможно, и многократное использование активированного угля. Термический анализ применяется для количественной и качественной оценки адсорбированных примесей в отработанном адсорбенте. Представленный материал является продолжением общего направления исследований лаборатории оксидных нанокompозитов ИХП им. А.А. Чуйко относительно синтеза и характеристики углеродных адсорбентов [4 – 9].

Экспериментальная часть

В работе исследовали гранулированный Norit 1240 и порошковый Picarure B5 активированные угли – исходные и отработанные с адсорбированными примесями после очистки технического глицерина и последующей водной промывки. Нумерация и характеристики образцов АУ приведены в таблице.

Термический анализ образцов активированных углей проводили в атмосфере гелия и воздуха с помощью дериватографа Q-1500D (Венгрия) с компьютерной регистрацией данных. В случае гелия использования образцы предварительно продувались 30 мин с расходом гелия 100 см³/мин. Скорость нагрева составляла 10 °С/мин.

Величину удельной поверхности АУ измеряли методом низкотемпературной десорбции аргона по ГОСТ 23401-90.

Адсорбцию метиленового синего (МС) активированными углями определяли для всех образцов при одинаковых условиях. Навеску образца массой 15±1 мг помещали в пробирку и мерной пипеткой добавляли 10 ± 0,05 мл водного раствора МС «чда» с концентрацией 0,48 – 2,4 мг/см³. Пробирки встряхивали в течение 6 ч на аппарате Orbital Shaker OS20 при комнатной температуре 20 °С и затем выдерживали еще 12 ч до полной седиментации адсорбента. Оптическую плотность определяли при длине волны 590 нм фотоколориметром КФК-2-УХЛ в кювете толщиной 0,8 мм. Равновесную концентрацию МС вычисляли по калибровочному графику зависимости оптической плотности раствора от концентрации МС в растворе. Адсорбцию МС рассчитывали по формуле

$$A = \frac{C_0 - C_{\text{равн}}}{m} V,$$

где A – адсорбция МС, мг/г; C_0 – начальная концентрация МС, мг/мл; $C_{\text{равн}}$ – равновесная концентрация МС, мг/мл; m – навеска порошка АУ, г; V – объем раствора МС, прилитый к навеске m , мл.

Таблица. Потеря массы АУ в различных температурных интервалах, содержание воды и глицерина в адсорбенте, удельная поверхность по аргону и метиленовому синему

Образец	Потеря массы, %		Содержание, %		S_{Ar} м ² /г	S_{MC} м ² /г	Δm %, масс
	20–170 °С	170–400 °С	H ₂ O	C ₃ H ₅ (OH) ₃			
АУ1 гранулы, исходный	5,6 ^{He}	1,0	5,6	–	1290	556	–
АУ2 гранулы, отработанный	19,0 ^{He}	17,9	19,0	16,9	130	542	–
АУ3 порошок, исходный	4,5 ^{He}	0,3	4,5	–	2170	707	–
АУ4 порошок, отработанный	18,0 ^{He}	44,9	18,0	44,6	2,4	576	–
АУ2 гранулы, отработанный	22,8 ^{ВОЗДУХ}	18,5	22,8	17,5	130	542	5,6
АУ5 обр.1 + H ₂ O+C ₃ H ₅ (OH) ₃	15,0 ^{ВОЗДУХ}	22,5	15,0	21,5	–	–	5,4

S_{Ar} , S_{MC} – удельная поверхность по адсорбции аргона и метиленового синего, соответственно, м²/г;
 Δm – остаток после прокаливания до 1000 °С

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены в одном масштабе термограммы в атмосфере гелия образцов гранулированного активированного угля исходного АУ1 и отработанного АУ2. В интервале температур 20 – 550 °С на термограммах образцов наблюдаются потери массы с максимумами при ~ 100 °С и 250 – 270 °С (ДТГ). Первый процесс относится к потере адсорбированной воды, также он наблюдается и для исходного активированного угля. Второй – к потере вещества «А» (термогравиметрия не может дать ответ, что это за вещество). Из кривых ДТГ четко видно, что H₂O выделяется в температурном интервале 20 – 170 °С, а вещество «А» – 170 – 400 °С. Это дает возможность рассчитать их количество в образцах (таблица). Количество воды равно потере массы (Δm) в интервале 20 – 170 °С, а содержание вещества «А» – Δm в интервале 170 – 400 °С минус Δm исходного АУ в интервале 170 – 400 °С. В результате такого расчета содержание вещества «А» в отработанном гранулированном угле после водной промывки равно 16,9 масс. %. Для того, чтобы установить является ли вещество «А» глицерином, был синтезирован образец АУ5, содержащий АУ1, C₃H₅(ОН)₃ и H₂O. На дно тигля для термического анализа помещали 38,3 мг жидкого глицерина («ч», Укрреахим), сверху засыпали 136,3 мг АУ1, насыщенный водой (29,4 масс. %). На термограмме образца АУ5 (рис. 1) наблюдается удаление C₃H₅(ОН)₃ в том же температурном интервале что и вещества «А» для образца АУ2, следовательно, это глицерин.

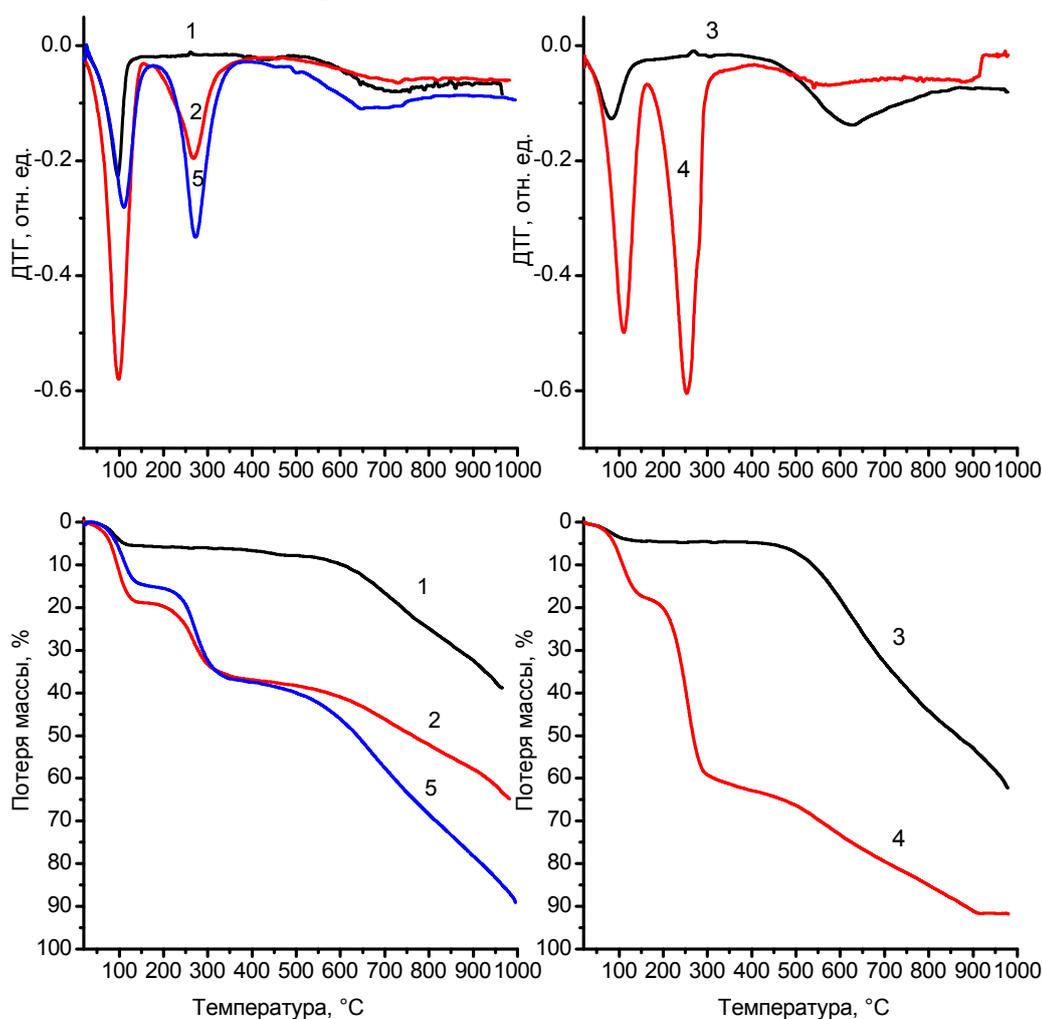


Рис. 1. ТГ, ДТГ – кривые термического анализа образцов АУ1 – АУ4 в атмосфере гелия, АУ5 – образец АУ1 + C₃H₅(ОН)₃ на воздухе (кривые 1 – 5 соответственно)

На рис. 1 представлены в одном масштабе термограммы образцов порошкового АУ3 и АУ4. Оработанный порошковой активированный уголь (образец АУ4) содержит 18 % воды и 44,6 % $C_3H_5(OH)_3$.

На рис. 2 изображены термограммы образцов гранулированного АУ2, полученные в инертной атмосфере гелия и окислительной среде воздуха. Термограммы мало отличаются и это указывает на то, что для термического анализа таких образцов подходит атмосфера воздуха, что дешевле и проще. Концентрация воды и глицерина в образце АУ2 в гелии и воздухе несколько отличаются. Это связано с тем, что образцы в атмосфере гелия выдерживались 30 мин. ($100 \text{ см}^3/\text{мин}$) при комнатной температуре в дериватографе, при этом образец не контролируемо подсушивался гелием и его масса уменьшалась. Значения содержания воды и глицерина более точны в случае воздушной атмосферы.

Исходя из результатов термического анализа, было предложено регенерировать оработанный уголь нагреванием при температурах 150 и 400 °С. Навески ~5 г оработанных АУ2 и АУ4 нагревали при указанных температурах в течение 30 мин. За меру степени регенерации приняли значение удельной площади поверхности образцов ($S_{\text{Аг}}$). Удельная площадь поверхности исходных гранулированного и порошкообразного адсорбентов равна 1290 и 2170 $\text{м}^2/\text{г}$ соответственно. После использования этих адсорбентов в процессе очистки глицерина их $S_{\text{Аг}}$ уменьшается до 130 (образец АУ2) и до 2,4 $\text{м}^2/\text{г}$ (образец АУ4). Полное удаление воды при 150 °С не дает регенерации адсорбентов (рис. 3). Дальнейшее повышение температуры до 400 °С приводит к десорбции глицерина и восстановлению удельной поверхности. В случае гранулированного образца АУ2 регенерация проходит полностью, тогда как для порошкового образца АУ4 $S_{\text{Аг}}$ равна 480 $\text{м}^2/\text{г}$, в то время как исходная была 2170 $\text{м}^2/\text{г}$. После прокаливания образца АУ4 на черном адсорбенте наблюдался беловатый осадок (налет), который образовался из примесей. Такими примесями могут быть натриевые и калиевые органические соли [2]. Также можно отметить, что содержание адсорбированных примесей в образце АУ4 (8 %) намного больше чем в образце АУ2 (5,6 %; таблица).

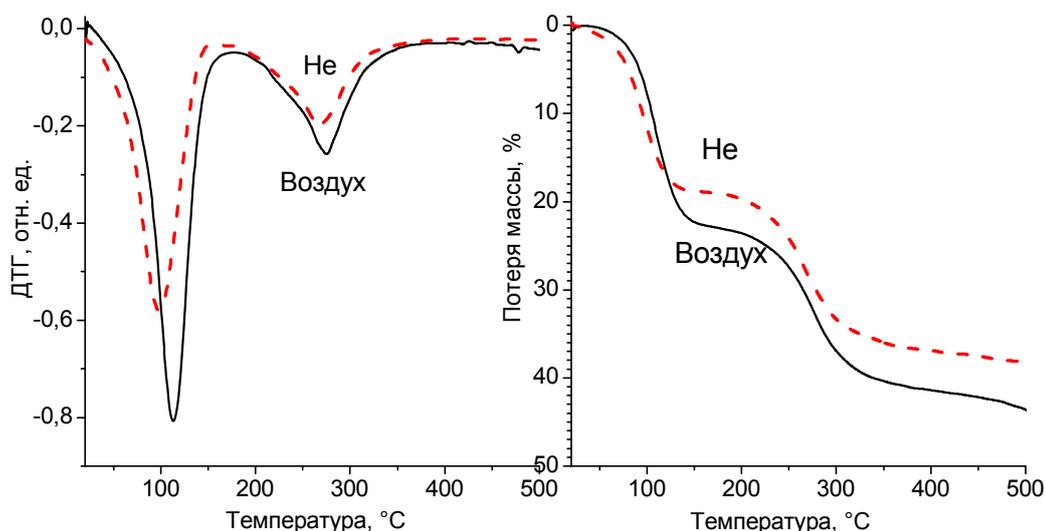


Рис. 2. ТГ, ДТГ – кривые термического анализа образца АУ2 (гранулированный активированный уголь с адсорбированными примесями) в инертной атмосфере гелия и окислительной атмосфере воздуха

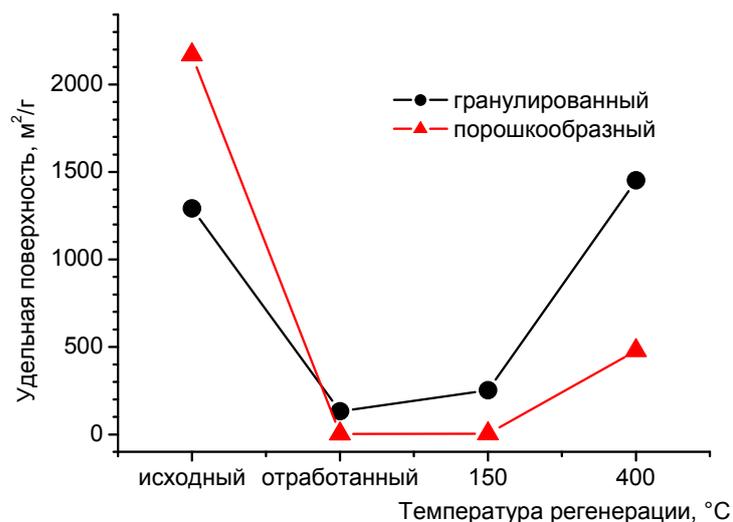
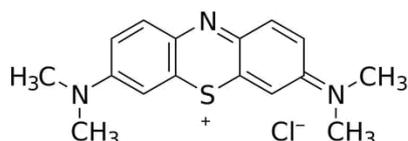


Рис. 3. Удельная поверхность гранулированного и порошкообразного адсорбентов исходных, отработанных и после регенерации при 150 и 400 °C

Адсорбция красителя метиленового синего является стандартным методом оценки сорбционной емкости АУ, работающих в жидкой фазе [10]. Адсорбция красителей определяется строением поверхности адсорбента и состоянием молекул красителя в растворе, где они могут находиться в ионной или мицеллярной форме. Молекула метиленового синего



адсорбируется на углеводе в плоской ориентации относительно поверхности и площадь молекулы в этой ориентации составляет ~1,2 нм² [11]. При этом МС в адсорбированном состоянии существует в виде плоского димера, в котором вторая молекула находится над первой, связанной с поверхностью. Изотермы адсорбции МС изображены на рис. 4. Кривые 1 и 3 для исходных образцов расположены выше, чем для отработанных АУ2 и АУ4, так как в последних часть поверхности занята адсорбированным глицерином. С учетом состояния молекулы метиленового синего в адсорбированной слое и величины молекулярной массы (320 а.е.м.) рассчитана удельная поверхность образцов по адсорбции красителя при максимальном значении адсорбции А (рис. 4). Расчет вели по формуле:

$$S_{MC} = \frac{A \cdot N_0 \cdot S_m}{M_{MC} \cdot N \cdot 10^{21}},$$

где S_{MC} – удельная поверхность по адсорбции метиленового синего, м²/г; А – адсорбция метиленового синего, мг/г; N_0 – число Авогадро, моль⁻¹; S_m – площадь, занимаемая одной молекулой при адсорбции, нм²; М – молекулярная масса красителя, г/моль; N = 2 – число молекул в мицелле. Результаты S_{MC} активированных углей представлены в таблице. Значения S_{MC} находятся в пределах 542 – 707 м²/г. Корреляции между S_{MC} и S_{Ag} не наблюдается. Значения S_{MC} отработанных образцов АУ сильно завышены по сравнению с S_{Ag} .

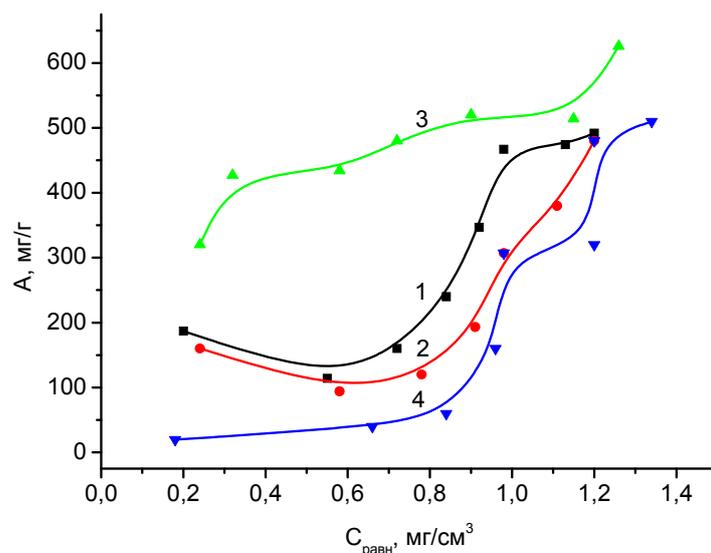


Рис. 4. Изотермы адсорбции метиленового синего активированными углями АУ1 – АУ4, кривые 1 – 4 соответственно

Принципиальное отличие адсорбции из растворов от адсорбции газов заключается в том, что первая всегда имеет вытеснительный характер и осуществляется путем перераспределения компонентов раствора на границе раздела фаз, а не за счет постепенного повышения концентрации вещества у поверхности адсорбента [12]. По-видимому, МС вытесняет глицерин с поверхности или взаимодействует с ним, образуя комплексы, чем и объясняются большие значения адсорбционной емкости и удельной поверхности отработанных углей.

Выводы

С помощью термогравиметрического анализа выполнена количественная и качественная оценка адсорбированных примесей в отработанном активированном угле после очистки глицерина. Установлено, что вода выделяется в температурном интервале 20 – 170 °С, а глицерин – 170 – 400 °С. Отработанный АУ содержит до 22,8 масс. % H_2O и до 44,6 масс. % $C_3H_5(OH)_3$. Исходя из этих данных, предложено регенерировать отработанный уголь путем нагревания при температуре 400 °С на воздухе. Показано, что в случае гранулированного образца АУ регенерация проходит полностью, тогда как для порошкового образца АУ значение удельной площади поверхности по аргону восстанавливается только до 480 м²/г, в то время как исходная была 2170 м²/г. Значения $S_{МС}$, рассчитанные по адсорбции метиленового синего для отработанных образцов АУ, сильно завышены по сравнению с $S_{Аг}$. Вероятно МС вытесняет глицерин с поверхности или взаимодействует с ним, образуя комплексы.

Литература

1. Рахиманкулов Д.Л., Кимсанов Б.Х. Физические и химические свойства глицерина.– Москва: Химия, 2003. – 200 с.
2. Киндле Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение. – Ленинград: Химия, 1984. – 216 с.
3. Пат. UA 97323 U. Спосіб очищення гліцерину / Скачко В.П., Чорна Т.С. – Опубл. 2015.

4. Махно С.Н., Богатырев В.М., Оранская Е.И. и др. Синтез и электрофизические свойства композитов на основе пористого углерода и наночастиц никеля // *Наноструктурное материаловедение*. – 2013. – № 2. – С. 79–85.
5. Galaburda M.V., Bogatyrov V.M., Oranska O.I., et al. Magneto-sensitive Ni/C adsorbents: Synthesis, properties and applications // *Adsorption Science & Technology*. – 2015. – V. 33, Iss 6–8. – P. 523–530.
6. Galaburda M., Bogatyrov V., Oranska O., et al. Synthesis and characterization of carbon composites containing Fe, Co, Ni nanoparticles // *J. Therm. Analysis and Calorimetry*. – 2015. – V. 122, Iss. 2. – P. 553–561.
7. Богатырев В.М., Галабурда М.В., Оранская Е.И. и др. Синтез и адсорбционные свойства магниточувствительных нанокompозитов на основе системы C/Ni // *Поверхность*. – 2015. – Вып. 7(22). – С.196–204.
8. Galaburda M.V., Bogatyrov V.M., Skubiszewska-Zięba J. et al. Synthesis and structural features of resorcinol-formaldehyde resin chars containing nickel nanoparticles // *Appl. Surf. Sci.* – 2016. – V. 360. – P. 722–730.
9. Galaburda M.V., Bogatyrov V.M., Tomaszewski W. et al. Adsorption/desorption of explosives on Ni-, Co-, and NiCo-carbon composites: Application in solid phase extraction // *Colloids and Surfaces A*. – 2017. – V. 529. – P. 950–958.
10. ГОСТ 4453–74. Уголь активный осветляющий древесный порошкообразный. Технические условия. – Москва: Изд-во стандартов, 1993. – 23 с.
11. Парфут Г., Рочестер К. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел. – Москва: Мир, 1986. – 488 с.
12. Когановский А.М., Левченко Т.М., Кириченко В.А., Рода И.Г. Адсорбция органических веществ из воды. – Ленинград: Химия, 1990. – 256 с.

References

1. Rakhimankulov D.L., Kimsanov B.Kh. *Physical and chemical properties of glycerin*. (Moscow: Chemistry, 2003). [in Russian].
2. Kienle H., Bäder E. *Aktivkohle und ihre industrielle Anwendung*. (Stuttgart: Ferdinand Enke Verlag, 1980).
3. Patent UA 97323. Skachko V.P., Chorna T.S. The method of purification of glycerin. 2015.
4. Makhno S.N., Bogatyrov V.M., Gunya G.M., Oranska E.I., Cherniavska T.V., Borysenko M.V., Gorbyk P.P. Synthesis and electrophysical properties of composites based on porous carbon and metal nickel nanoparticles. *Nanostructured Materials Science*. 2013. **2**: 79. [in Russian].
5. Galaburda M.V., Bogatyrov V.M., Oranska O.I., Skubiszewska-Zieba J., Gun'ko V.M., Sternik D. Magneto-sensitive Ni/C adsorbents: Synthesis, properties and applications. *Adsorption Science & Technology*. 2015. **33**(6–8): 523.
6. Galaburda M., Bogatyrov V., Oranska O., Gun'ko V., Skubiszewska-Zięba J., Urubkov I. Synthesis and characterization of carbon composites containing Fe, Co, Ni nanoparticles. *J. Therm. Analysis and Calorimetry*. 2015. **122**(2): 553.
7. Bogatyrov V.M., Galaburda M.V., Oranska O.I., Borysenko M.V., Vasilyeva O.O., Voitko I.I. Synthesis and adsorption properties of magneto-sensitive nanocomposites based on Ni/C. *Poverhn*. 2015. **7**(22): 196. [in Russian].
8. Galaburda M.V., Bogatyrov V.M., Skubiszewska-Zięba J., Oranska O.I., Sternic D., Gunko V.M. Synthesis and structural features of resorcinol-formaldehyde resin chars containing nickel nanoparticles. *Appl. Surf. Sci.* 2016. **360**: 722.
9. Galaburda M.V., Bogatyrov V.M., Tomaszewski W., Oranska O.I., Borysenko M.V., Skubiszewska-Zięba J., Gun'ko V.M. Adsorption/desorption of explosives on Ni-, Co-,

- and NiCo–carbon composites: Application in solid phase extraction. *Colloids and Surfaces A*. 2017. **529**: 950.
10. Interstate Standard (GOST 4453-74). Active adsorpting powder charcoal. Specifications <https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4294823/4294823851.pdf>.
 11. Parfitt G.D., Rochester C.H. *Adsorption from Solutions at the Solid /Liquid interface*. (London – Toronto: Academic press, 1983).
 12. Koganovsky A.M., Levchenko T.M., Kirichenko V.A., Roda I.G. *Adsorption of organic matter from water*. (Leningrad: Chemistry, 1990). [in Russian].

ТЕРМІЧНИЙ АНАЛІЗ ЯК МЕТОД ОЦІНКИ ЯКОСТІ РЕГЕНЕРАЦІЇ АКТИВОВАНОГО ВУГІЛЛЯ ДЛЯ ОЧИЩЕННЯ ГЛІЦЕРИНУ

М.В. Борисенко¹, Я.М. Чубенко², І.І. Войтко², Т.С. Чорна³

¹Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова 17, Київ, 03164, Україна, e-mail: borysenko@nas.gov.ua

²Національний авіаційний університет, просп. Комарова 1, Київ, 03058, Україна

³ТОВ «Укрхімресурс», вул. В. Нестерчука, 1, Калинівка, Вінницька обл., 22400, Україна

В роботі досліджувалося гранульоване і порошкове активовані вугілля (АУ) – вихідні і відпрацьовані з адсорбованими домішками після очищення технічного гліцерину і наступного промивання водою. Мета роботи – кількісне визначення адсорбованих домішок у відпрацьованому АУ за допомогою термічного аналізу (ТА) та відпрацювання умов термічної регенерації АУ. Методом ТА встановлено, що відпрацьований АУ містить до 22,8 мас. % H_2O і до 44,6 мас. % $C_3H_5(OH)_3$. Виходячи з даних ТА, запропоновано регенерувати відпрацьоване вугілля нагріванням при 400 °С на повітрі. Регенерація гранульованого зразка АУ проходить повністю, тоді як для порошкового зразка АУ питома площа поверхні по аргону відновлюється тільки на 22 % від вихідної 2170 м²/г. Наведено ізотерми адсорбції метиленового синього (МС) вихідних і відпрацьованих АУ. Значення $S_{МС}$ розраховані з адсорбції метиленового синього відпрацьованих зразків АУ сильно завищені в порівнянні з S_{Ar} . Ймовірно МС витісняє гліцерин з поверхні АУ або взаємодіє з ним утворюючи комплекси.

Ключові слова: активоване вугілля, регенерація, термічний аналіз

THERMAL ANALYSIS AS A METHOD FOR EVALUATING THE QUALITY OF REGENERATION OF ACTIVATED CARBON USED FOR PURIFICATION OF GLYCERIN

M.V. Borysenko¹, Ya.M. Chubenko², I.I. Voitko², T.S. Chorna³

¹*Chuiko Institute of Surface Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine
General Naumov street 17, Kyiv, 03164, Ukraine, e-mail: borysenko@nas.gov.ua*

²*National Aviation University, prospekt Komarova 1, Kyiv, 03058, Ukraine*

³*LLC "Ukrhimresurs", V. Nesterchuk street, 1, Kalynivka, Vinnytsia region, 22400, Ukraine*

In this work, we investigated granular and powder activated carbons (AC) – initial and waste with adsorbed impurities after purification of technical glycerin and subsequent washing with water. The aim of this work was to quantify the adsorbed impurities in the spent AC using thermal analysis (TA) and to work out the conditions for thermal regeneration of AC. TA of AC samples was carried out in an atmosphere of helium and air; the specific surface area of AC was measured by the method of low-temperature desorption of argon (S_{Ar}). It was established by the TA method that water is released in the temperature range of 20 – 170 °C, and glycerin – 170 – 400 °C. Spent AC contains up to 22.8 wt. % H_2O and up to 44.6 wt. % $C_3H_5(OH)_3$. Based on these data, it was proposed to regenerate spent coal by heating at 400 °C in air. In the case of a granular AC sample, the regeneration proceeds completely, while for a powder AC sample, the specific surface area with respect to argon is restored only by 22 %, from the initial 2170 m²/g. The adsorption isotherms of methylene blue (MB) of the initial samples are located higher than for the spent ones, since in the spent ones part of the surface is occupied by adsorbed glycerin. The S_{MB} values calculated from the adsorption of methylene blue in the spent AC samples are strongly overestimated in comparison with S_{Ar} . Probably, MB displaces glycerin from the surface or interacts with it to form complexes.

Keywords: *activated carbon, regeneration, thermal analysis*