

УДК 543.054

DOI: 10.25514/CHS.2019.Special.4

СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА БЛОЧНОГО МАТЕРИАЛА С ВАРЬИРУЕМОЙ ПОРОЗНОСТЬЮ НА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

В. И. Кайль, К. А. Железнова, Е. А. Новикова*

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева», г. Самара, Россия, *e-mail: valeria.kail@mail.ru

Поступила в редакцию 24.06.2019 г.

Аннотация – Проблема очистки газовых выбросов от опасных летучих соединений может быть решена путем применения эффективных систем очистки. Описано получение экспериментальных образцов блочного материала типа «металлорезина» на основе оксида алюминия с различной степенью порозности, предназначенных для использования в качестве сорбционного материала. Представлены результаты оценки сорбционных свойств полученных образцов (сорбционная способность, степень извлечения при концентрировании и десорбции) в ходе улавливания гексана из воздуха. Возможность варьирования порозности и газодинамического сопротивления слоя материала, а также формирование оксидного слоя при сохранении высокой удельной поверхности материала делает перспективным его применение в качестве сорбционных систем для очистки газовых выбросов, особенно на стадии сорбционного концентрирования газовых примесей.

Ключевые слова: сорбционные материалы, металлорезина, оксид алюминия, сорбция, газовая хроматография, сорбционное концентрирование, десорбция.

SORPTION STUDY OF ALUMINUM OXIDE BASED BLOCK MATERIAL WITH VARIABLE POROSITY

V. I. Kail, K. A. Zheleznova, and E. A. Novikova*

Samara National Research University, Samara, Russia, *e-mail: valeria.kail@mail.ru

Received June 24, 2019

Abstract – The problem of removing hazardous volatile compounds from gas emissions can be addressed by using effective gas trapping systems. Laboratory samples of “metal rubber” type block material based on aluminum oxide with varying porosity degree have been prepared and tested in sorption study. The results of evaluating sorption properties of the obtained samples (sorption capacity, preconcentration sorption degree, and desorption recovery degree) are presented as exemplified by entrapping hexane from air. A possibility of varying the porosity degree along with gas-dynamic resistance of the material layer, as well as the formation of the oxide layer while maintaining a high specific surface value of the material, makes it promising to apply the block material as sorption system for purifying gas emissions, especially at gas impurities’ sorption concentration step.

Keywords: sorption materials, metal-rubber, aluminum oxide, sorption, gas chromatography, sorption preconcentration, desorption.

ВВЕДЕНИЕ

Негативное воздействие антропогенных факторов на окружающую среду вызывает увеличивающееся загрязнение атмосферы. Выбросы в атмосферу токсичных веществ транспортом и промышленными предприятиями создают неблагоприятную окружающую среду, что ухудшает здоровье человека [1]. Вызывает озабоченность сложившаяся тенденция увеличения концентраций выбрасываемых в воздушную среду различных вредных веществ, а именно тяжелых металлов, оксидов азота, углерода, серы, легколетучих органических соединений, что часто происходит с превышением нормативов содержания этих веществ в воздухе.

Для очистки газовых выбросов широко применяются различные сорбенты, среди них хорошо известен оксид алюминия. Благодаря наличию ряда полезных свойств, он активно используется в различных областях: адсорбционная осушка газов, в статических адсорбционных системах и т.п. Порошок оксида алюминия также применяется как сорбент для решения многих экологических проблем, например, улавливания углеводородов из воздуха [2–4]. Тем не менее, в случае пропускания больших объемов газовых смесей в процессе концентрирования примесей применение мелкодисперсных сорбционных материалов приводит к увеличению газодинамического сопротивления, что является существенным недостатком.

Эту проблему можно решить путем использования блочного материала с варьированной порозностью, известного как «металлорезина» (МР), разработанного учеными Самарского университета и производимого в университетских лабораториях [5–9].

МР получила свое название в связи с тем, что она сочетает в себе свойства двух материалов. Будучи изготовлена из металлической проволоки, МР обладает демпфирующими свойствами, схожими со свойствами резины. Материал представляет собой определенным образом уложенную, дозированную по весу спиралевидную проволоку, получаемую методом холодного волочения.

Данный способ формирования обеспечивает высокую порозность материала, поэтому за счет большой удельной поверхности он способен эффективно улавливать легколетучие соединения.

Эксплуатационные характеристики МР зависят от таких параметров, как материал проволоки, определяемый условиями работы пористой детали, рабочей температурой, присутствием агрессивной среды (алюминий, нержавеющая сталь, никель, титан) [10], диаметр, обусловленный требованиями к прочности детали и ее размеру, и плотность прессования блока. Блочный материал обладает рядом уникальных свойств: высокой удельной поверхностью, стойкостью к агрессивным средам, высокой устойчивостью к большим перепадам температур, высоким коэффициентом рассеивания энергии, широким охватом рабочих температур от 20 до 500 К, способностью к эффективному подавлению вибрации [11, 12].

МР широко используется в качестве демпфирующего и шумоподавляющего материала, а также как носитель для микро- и наночастиц

катализаторов [13–15]. Следует подчеркнуть, что возможность варьирования порозности и газодинамического сопротивления слоя материала, а также формирования оксидных слоев различного строения при сохранении высокой удельной поверхности материала делает перспективным его применение в качестве сорбционных систем [7, 8].

Целью работы являлось установление возможности улавливания гексана из воздуха сорбционными системами с высокой порозностью, полученными из блочного материала на основе оксида алюминия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Данная работа включала в себя два этапа. На первом этапе была проведена подготовка проволоки и изготовлены экспериментальные образцы с последующим нанесением на них сорбционного слоя. На втором этапе были оценены сорбционные характеристики готовых блочных материалов.

Для изготовления образцов бралась алюминиевая проволока необходимой массы диаметром 2 мм и протягивалась через матрицу, представляющую собой металлическую пластину с отверстиями разного диаметра от 0,35 до 3 мм, до достижения минимально возможного диаметра. Вытянутая проволока наматывалась на стержень для получения спиралевидных заготовок, которые растягивали, укладывали определенным образом и прессовали в матрице диаметром 8 мм.

Для проведения эксперимента было изготовлено два экспериментальных образца, отличающихся между собой разными значениями степени порозности и площади поверхности. Основные параметры полученных образцов представлены в таблице 1.

Таблица 1. Параметры экспериментальных образцов блочного сорбционного материала на основе оксида алюминия

Параметр	Образец № 1	Образец № 2
Диаметр экспериментального образца D, мм	8	8
Диаметр проволоки d, мм	0,35	0,35
Порозность П (величина безразмерная, интервал варьирования от 0 до 1)	0,7	0,4
Высота h, мм	14	25
Площадь поверхности S, мм ²	2400	8616

Формирование адсорбционного слоя на поверхности экспериментальных образцов заключалось в образовании пористого оксидного слоя и проводилось путем химического оксидирования. Процесс включал в себя последовательное обезжиривание, травление и оксидирование поверхности образцов в соответствии с методикой, описанной в [9].

Обезжиривание: экспериментальные образцы помещались в раствор, содержащий 50 г/л карбоната натрия (Na_2CO_3), 50 г/л ортофосфата натрия (Na_3PO_4) и 0,5 г/л моющего средства «Прогресс» (состав: > 30% очищенная

вода, 5-15% смесь АПАВ, < 5% консервант, < 5% загуститель, < 5% отдушка). Процесс проводился при температуре 65°C в течение 2 мин.

Травление: экспериментальные образцы погружались в 5%-ный раствор гидроксида натрия (NaOH) при комнатной температуре и выдерживались в течение 1 мин.

Химическое оксидирование: экспериментальные образцы погружались в раствор, содержащий 50 г/л карбоната натрия (Na_2CO_3) и 15 г/л хромата натрия (Na_2CrO_4), и выдерживались в нем при температуре 90–95°C в течение 30–35 мин.

При проведении химического оксидирования на поверхности помимо образования оксида алюминия возможно также образование оксида хрома.

Внешний вид неоксидированного и оксидированного образцов представлен на рисунке 1.

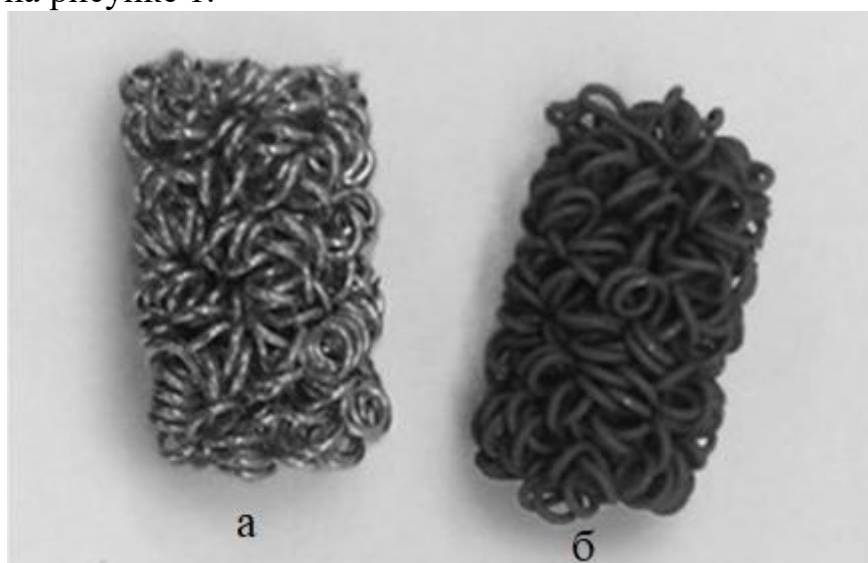


Рис. 1. Фотографии неоксидированного (а) и оксидированного (б) образцов сорбционного материала с варьируемой порозностью

Сорбционные свойства полученных образцов проверяли в процессе сорбционного концентрирования. Концентрирование проводилось динамическим способом путем пропускания 3 мл приготовленной газовой смеси через образец.

Приготовление газовой смеси, содержащей микропримеси гексана в воздухе, проводили гравиметрическим способом. Для этого тедларовый пакет заполняли воздухом с помощью компрессора и регулятора расхода газа в течение 2 мин со скоростью 0,5 л/мин, затем с помощью микрошприца вводили в пакет чистый гексан объемом 2 мкл.

Полученную смесь выдерживали в течение 10–20 мин, затем проверяли стабильность состава путем ввода в хроматограф пробы объемом 0,5 мл. Выдерживание смеси проводили до получения трех сходимых результатов величин площадей пика.

Количественный анализ газовых смесей в ходе работы проводился на газовом хроматографе «Кристалл 5000.1» с пламенно-ионизационным детектором.

Колонка капиллярная HP-FFAP с нанесенной неподвижной фазой – полиэтиленгликолем, модифицированным нитротерефталевой кислотой.

Условия анализа: температура колонки – 100°C; температура испарителя – 220°C; температура детектора – 220°C; скорость потока газа-носителя (N₂) – 1 мл/мин (деление потока 1:30); расход водорода – 20 мл/мин; расход воздуха – 200 мл/мин.

Процесс десорбции осуществлялся следующим образом: экспериментальный образец, содержащий сконцентрированные примеси гексана, помещали в пенициллиновый флакон и металлический патрон, нагревали в течение 30 мин при температуре 100°C, затем из флакона отбирали газовую фазу объемом 0,5 мл и вводили ее в хроматограф.

В ходе выполнения эксперимента было установлено, что десорбировать в данных условиях удалось лишь малую часть, поэтому для оптимизации процесса десорбции для полного и экспрессного извлечения температура была повышена до 120°C.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сорбционные характеристики объектов исследования приведены в таблице 2.

Таблица 2. Результаты оценки сорбционных свойств экспериментальных образцов

	Сорбционная способность а, мкг/см ²	Степень извлечения при концентрировании R _{конц} , %	Степень извлечения при десорбции R _{дес} , %
Образец №1	1,4	70,42	2,51
Образец №2	0,44	81,19	0,44

Из представленных данных видно, что с увеличением площади поверхности закономерно увеличивается степень извлечения при концентрировании. При этом наблюдается уменьшение степени извлечения при десорбции, что может быть связано с ухудшением массообмена вследствие уменьшения порозности экспериментальных образцов.

Возможной причиной низкой степени извлечения при десорбции может выступать факт проведения десорбции в статических условиях. При нагревании происходят обратимые процессы адсорбции и десорбции, но из-за протекания процесса десорбции в статических, а не динамических условиях, переход молекул гексана с поверхности экспериментальных образцов в газовую фазу может быть затруднен.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, полученные результаты указывают на возможность сорбции гексана с помощью блочного материала типа «металлорезина» на

основе оксида алюминия с варьирруемой порозностью. Установлено, что при увеличении площади поверхности и уменьшении порозности материала увеличивается эффективность концентрирования примерно до 80%, однако при этом уменьшается эффективность десорбции, что связано с ухудшением процессов массообмена.

В ходе исследования установлено, что при пропускании 36 мл газовой смеси с концентрацией гексана 1,31 мг/л, степень извлечения для первого образца составила 70,42%, для второго, с меньшим значением порозности, – 81,19%. Однако при десорбции первого и второго образцов степень извлечения составила 2,51% и 0,44% соответственно, что говорит о необходимости дальнейшей оптимизации стадии десорбции.

В целом, в работе установлена возможность использовать блочный материал на основе оксида алюминия типа «металлорезина» в качестве сорбционного материала для очистки газовых выбросов от опасных примесей. Для разработки рекомендаций по практическому применению сорбентов на основе полученного блочного материала необходимы дальнейшие исследования по оптимизации состава и рабочих характеристик экспериментальных образцов, а также по модифицированию поверхности сорбционных систем с целью повышения степени извлечения.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках государственного задания на выполнение работ, проект № 4.6875.2017/8.9.

ACKNOWLEDGEMENT

The work was supported by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation in the framework of the state task (Project No. 4.6875.2017/8.9).

Список литературы:

1. Карнаухов Ю.А., Кузьмина Н.В., Хизбуллин Ф.Ф. и др. // Журнал аналитической химии. 2008. Т. 63. № 9. С. 953.
2. Данилевич В.В., Исупова Л.А., Кагырманова А.П. и др. // Кинетика и катализ. 2012. Т. 53. № 5. С. 673.
3. Карандина О.А., Ошанина И.В., Путин А.Ю. и др. // Вестник МИТХТ. 2011. Т. 6. № 6. С. 30.
4. Курмышева А.Ю., Сотникова Е.В., Забенькина Е.О. и др. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2014. Т. 14. № 2. С. 303.
5. Бузицкий В.Н., Сойфер А.М. // Вибрационная прочность и надежность авиационных двигателей: Труды КуАИ. Куйбышев: КуАИ. 1965. Вып. 29. С. 259.
6. Белоусов А.И., Бузицкий В.Н., Тройников А.А. // Конструкционная прочность двигателей: Тез. докл. Всесоюз. конф. Куйбышев: КуАИ. 1980. С.14.
7. Лебедев А.Н., Карсункина А.С., Новикова Е.А. и др. // Сборник научных трудов Всероссийской школы-конференции с международным участием БШКХ-2017. 2017. С. 326.
8. Платонов И.А., Новикова Е.А., Тушикова Е.Н. и др. // Тезисы докладов VII Всероссийского симпозиума и Школы-конференции молодых ученых, посвященных 115-летию со дня открытия хроматографии русским ученым М.С. Цветом. 2018. С. 189.

9. *Тупикова Е.Н.* Дис. ... канд. хим. наук. Самара, 2003.
10. *Li Y.G., Liang W., Wang Y. et al.* // *Material Engineering and Mechanical Engineering*. 2015. V. 36. P. 1367. DOI: https://doi.org/10.1142/9789814759687_0153.
11. *Purohit R.N., Gosain D.A., Gupta G.Y.* // *International Journal of Nanomanufacturing*. 2008. V. 2. No. 6. P. 659. DOI: <https://doi.org/10.1504/IJNM.2008.023178>.
12. *Zhang D., Scarpa F., Ma Y.* // *Materials & Design*. 2014. V. 56. P. 69. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2013.10.088>.
13. *Воронов Д.А., Погорельский Н.Н.* // *Проблемы и перспективы студенческой науки*. 2018. № 2 (4). С. 60.
14. *Иголкин А.А., Изжеуров Е.А., Сафин А.И. и др.* // *Судостроение*. 2012. № 5 (804). С. 46.
15. *Хабарова Д.С.* // *МНСК-2017: ХИМИЯ. Материалы 55-й Международной научной студенческой конференции*, 2017. С. 22.

References:

1. *Karnauhov Yu.A., Kuz'mina N.V., Hizbullin F.F. et al.* // *Russian J. Chromatogr. A*. 2008. V. 63. No. 9. P. 867. DOI: 10.1134/S1061934808090128.
2. *Danilevich V.V., Isupova L.A., Kagrymanova A.P. et al.* // *Kinetics and Catalysis*. 2012. V. 53. No. 5. P. 632. DOI: 10.1134/S0023158412050059.
3. *Karandina O.A., Oshanina I.V., Putin A.Yu. et al.* // *Vestnik MITKhT [Bulletin of Moscow Inst. Fine Chem. Technol.]*. 2011. V. 6. No. 6. P. 30 [in Russian].
4. *Kurmysheva A.Yu., Sotnikova E.V., Zaben'kina E.O. et al.* // *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy [Sorption and chromatographic processes]*. 2014. V. 14. No. 2. P. 303 [in Russian].
5. *Buzitskii V.N., Sojfer A.M.* // *Trydi KuAI [Proceedings of KuAI: Vibration strength and reliability of aircraft engines]*. 1965. No. 29. P. 259 [in Russian].
6. *Belousov A.I., Buzitskii V.N., Troinikov A.A.* // *Proceedings of All-Union Conference: Engine structural strength*. Kuibyshev: KuAI. 1980. P. 14 [in Russian].
7. *Lebedev A.N., Karsunkina A.S., Novikova E.A. et al.* // *Proceedings of All-Russian school-conference with international participation Baikal School-Conference on Chemistry*. 2017. P. 326 [in Russian].
8. *Platonov I.A., Novikova E.A., Tupikova E.N. et al.* // *Proceedings of VII All-Russian Symposium and School-Conference of Young Scientists dedicated to the 115th anniv. of opening of chromatography by Russian scientist M.S. Tsvet*. 2018. P. 189 [in Russian].
9. *Tupikova E.N.* Ph.D. Thesis (Chemistry). Samara, 2003 [in Russian].
10. *Li Y.G., Liang W., Wang Y. et al.* // *Material Engineering and Mechanical Engineering*. 2015. V. 36. P. 1367. DOI: https://doi.org/10.1142/9789814759687_0153.
11. *Purohit R.N., Gosain D.A., Gupta G.Y.* // *International Journal of Nanomanufacturing*. 2008. V. 2. No. 6. P. 659. DOI: <https://doi.org/10.1504/IJNM.2008.023178>.
12. *Zhang D., Scarpa F., Ma Y.* // *Materials & Design*. 2014. V. 56. P. 69. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2013.10.088>.
13. *Voronov D.A., Pogorelskii N.N.* // *Problemy i perspektivy studentcheskoy nauki [Problems and prospects of student science]*. 2018. No. 2 (4). P. 60 [in Russian].
14. *Igolkin A.A., Izzheurov E.A., Safin A.I. et al.* // *Sudostroenie [Shipbuilding]*. 2012. No. 5 (804). P. 46 [in Russian].
15. *Khabarova D.S.* // *Proceedings of 55th International Students Scientific Conference*. 2017. P. 22 [in Russian].