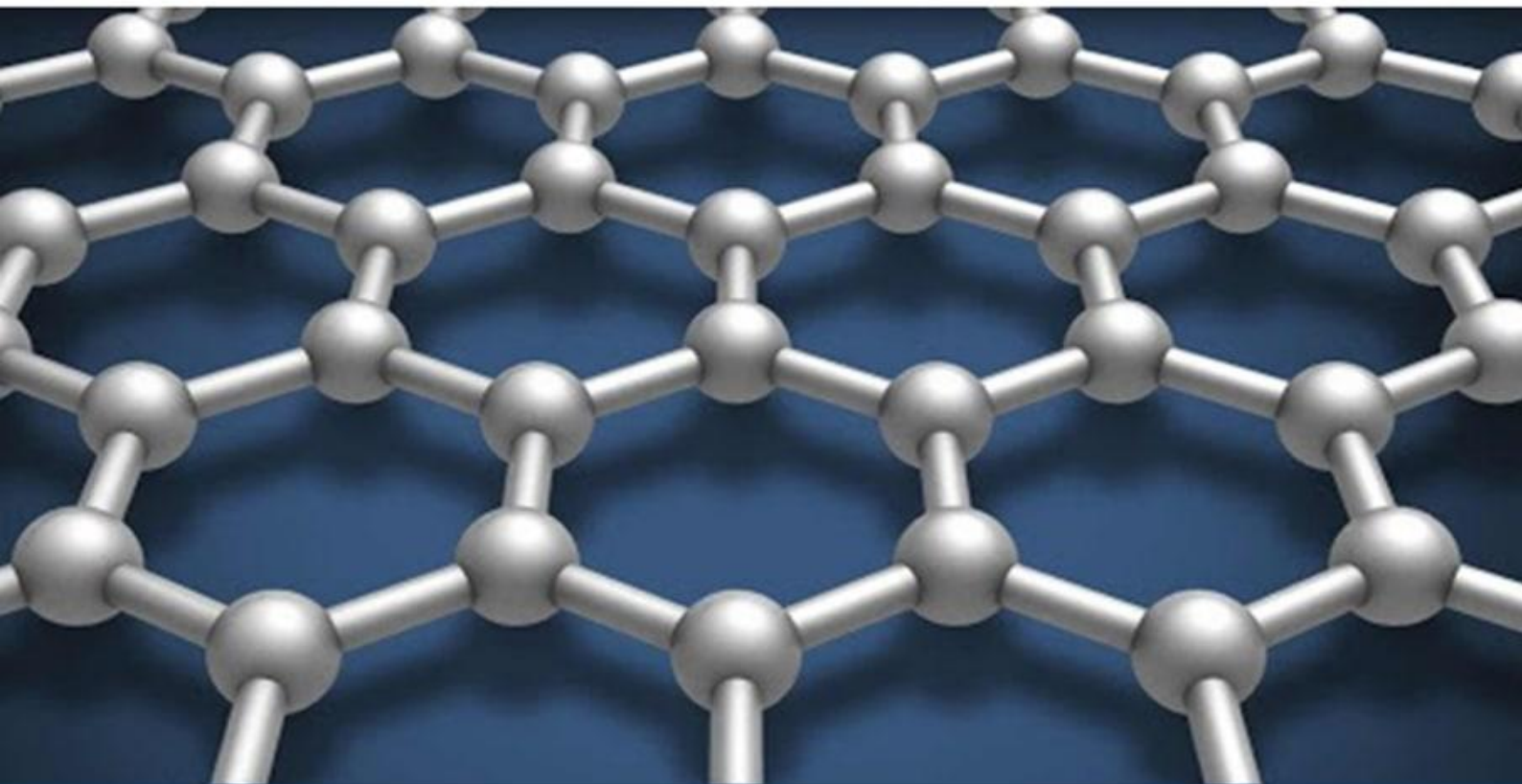


ISSN 2091-5527
№ 4/2022

O'zbekiston

Kompozitsion **M**ateriallar

Ilmiy-texnikaviy va amaliy jurnali



Узбекский научно-технический и производственный журнал
Композиционные материалы

УДК 662.81/84

ИЗУЧЕНИЕ ИЗОТЕРМИИ АДсорбЦИИ ПОЛУЧЕННОГО БИОУГЛЯ НА ОСНОВЕ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫХ ОТХОДОВ

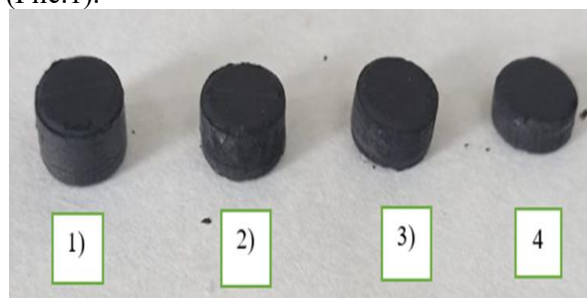
А.Х. Арипов, С.М. Турабджанов, Д.Г. Куватов, О.Ш. Кодиров, А.Д. Яковенко, Р.С. Рахимов

Введение. Процесс адсорбции обычно изучается с помощью графиков, известных как изотермы адсорбции [1]. Это количество адсорбата на адсорбенте в зависимости от его давления или концентрации при постоянной температуре [2]. Количество адсорбированного вещества почти всегда нормируется по массе адсорбента, что позволяет сравнивать различные материалы [3]. В основном в качестве адсорбента используется активированный уголь [4]. Адсорбенты используются в виде стержней, форм, сферических гранул или монолитов диаметром от 0,5 до 10 мм. Они могут обладать высокой стойкостью к истиранию, малым диаметром пор и высокой термостойкостью, что приводит к увеличению площади открытой поверхности и, следовательно, к высокой адсорбционной способности поверхности [5]. Адсорбенты также должны иметь пористую структуру, которая способствует быстрому переносу газообразных паров [6]. Механизмы адсорбции были исследованы с помощью моделирования данных о равновесии адсорбции, характеристики адсорбента до и после адсорбции, исследования молекулярной динамики и теории функционала плотности [7]. Среди этих методов моделирование данных адсорбции с помощью изотермических моделей является наиболее удобным и широко используемым [8]. Кроме того, модели изотерм адсорбции могут предоставить информацию о максимальной адсорбционной способности, что имеет важное значение при оценке эффективности адсорбентов [9].

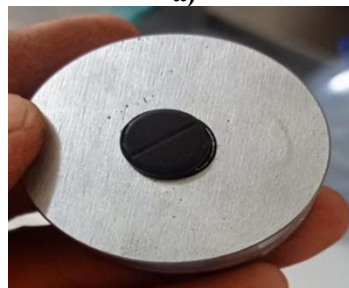
Целью данного исследования явилось определение моделей изотермии адсорбции к отношению паров бензола и оценка пористой структуры полученного биоугля на основе сельскохозяйственных отходов. Для характеристики пористой структуры исследуемого материала необходимо экспериментально получить изотерму адсорбции, идентифицировать её, выбрать соответствующие теоретические данные и уравнения для расчётов основных характеристик адсорбента. Для корреляции экспериментальных данных по адсорбции были использованы модели изотермы адсорбции Фрейндлиха [10] и Ленгмюра [11], уравнения Браунэра-Эммитта-Теллера (БЭТ) и Редлиха-Петерсона [12]. Были исследованы

сорбционные свойства бензола на каждый грамм сухих гранул биоугля. Для интерпретации данных о скорости сорбции были использованы две диффузионные модели, учитывающие либо газовую фазу, либо диффузию твердых фаз в порах [13]. Затем результаты моделирования сравнивались с экспериментальными данными, чтобы проверить применимость моделей [14].

Материалы и методы. Для поглощения бензола были использованы 2 образца биоугля, полученного методом пиролиза на основе листьев деревьев чинары и манжурского ореха [15]. Измельчённый продукт просеивали через сито диаметром $d_3 = 0,1-0,6$ мм и подвергали промывке 5 %-ным раствором серной кислоты для очищения от побочных, а также низкомолекулярных соединений. Затем промывали до нейтральной реакции дистиллированной водой и высушивали в термошкафу при 80-90 °С в течение 12 часов. Смешивание вспомогательного компонента осуществляли на лабораторном двухлопастном 2-образном смесителе Эрвека-401 в течение 5 мин. Таблетирование осуществляли с помощью специальных прессов - таблеточных машин, состоящих из двух пуансонов и матрицы (Рис.1).



а)



б)

Рис. 1. Полученные биоугли в таблетированном виде (а) диаметром 1 см и высотой, см: 1) 1x0,8; 2) 1x0,7; 3) 1x0,6; 4) 1x0,4 и (б) однопуансонный таблеточный пресс

Изотермы адсорбции паров бензола биоуглями были изучены на приборе МАК-ВЕН-ВАКРА с использованием чувствительного кварцевого спирального устройства Макбена [16]. В качестве адсорбата использовали бензол чистотой 99,9 %. Изотермы адсорбции бензола измеряли в диапазоне относительного давления (P/P_0) приблизительно от 10⁻⁵ до 0,995. Удельная поверхность ($S_{уд}$), объем микропор (W_0) и радиус микропор (r_0), биоуглей определены с использованием программного обеспечения для анализа БЭТ применяемого в диапазоне относительного парциального давления от 0,06 до 0,3 [17]. Для определения удельной ёмкости монослоя, которая используется для расчета величины удельной поверхности, измеряют количество адсорбированного газа при нескольких значениях относительного парциального давления P/P_0 в диапазоне от 0,05 до 0,3. На основании полученных данных строится график зависимости параметра $\frac{P/P_0}{V(1-P/P_0)}$ от величины относительного парциального давления P/P_0 . Если уравнение БЭТ для исследуемого образца справедливо, график представляет собой прямую линию [18]. Предельная ёмкость монослоя V_m может быть определена из измерения величины удельной адсорбции при одном значении парциального давления газа-адсорбата:

$$V_m = \frac{V(1 - \frac{P}{P_0})(C - 1)}{C}$$

Полученные результаты и их обсуждение. Микропоры имеют размеры менее 2 нм. Из-за столь малых размеров адсорбция в микропорах имеет свои особенности [19]. Она протекает не на поверхности пор, а во всём их объёме. Из-за близости стенок пор происходит резкое увеличение энергии взаимодействия адсорбата с адсорбентом за счёт перекрывания полей адсорбционных сил [19].

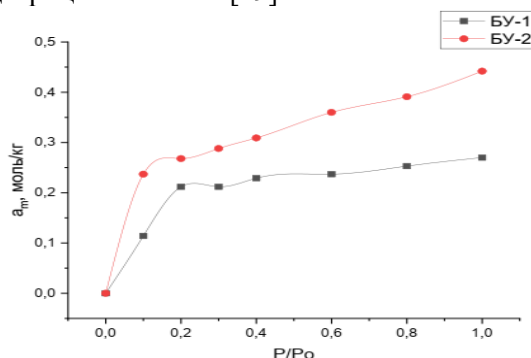


Рис. 2. Изотермы адсорбции бензола на полученном биоугле: на основе чинара (БУ-1) и манжурского ореха (БУ-2)

Это сказывается на изотерме: при малых относительных давлениях наблюдается резкий рост величины адсорбции (рис. 2), а затем она практически не меняется. На рисунке 2 кривая БУ-1 представляет собой изотерму адсорбции в случае сильного взаимодействия адсорбат–адсорбент и очень слабого адсорбат–адсорбат. Кривая БУ-2 отражает случай сильного взаимодействия адсорбат–адсорбент и сильного адсорбат–адсорбат [20]. Таким образом, измерив всего одну точку изотермы, т.е. получив величину a – при каком-либо P/P_0 , можно по этому уравнению вычислить a_m , а затем и A_{∞} :

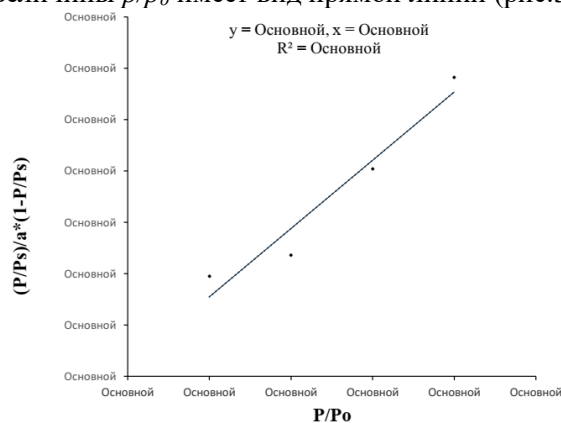
$$a = a_m \frac{k \cdot p/p_s}{\left(1 - \frac{p}{p_s}\right) \cdot [1 + (k - 1) \cdot p/p_s]}$$

где a_m – адсорбционная ёмкость насыщенного монослоя, определяющаяся размером «посадочной» площадки молекулы газа – площадью, которую она занимает в насыщенном монослое; k – константа, зависящая от энергии взаимодействия молекул в адсорбционном слое; p_s – давление насыщенного пара [21]. Уравнение можно привести к виду:

$$\frac{p/p_s}{\left(1 - \frac{p}{p_s}\right) \cdot a} = \frac{1}{a_m \cdot k} + \frac{k - 1}{k} \cdot \frac{1}{a_m} \cdot p/p_s$$

в таком виде уравнение БЭТ является уравнением прямой линии, если функцией считать величину, стоящую слева, а аргументом – p/p_s [21].

Как видно из представленных данных, при адсорбции бензола на биоуглях во всём исследуемом интервале относительных давлений наблюдается прямая линия с корреляцией 94-99 %, что свидетельствует о применимости уравнения БЭТ. График изменения величины $\frac{p}{a(P_s - P)}$ в зависимости от величины p/p_0 имеет вид прямой линии (рис.3).



а)

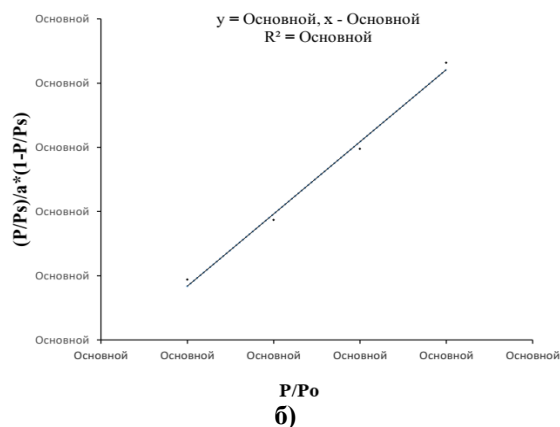


Рис. 3. Изотерма адсорбции в координатах линейной формы уравнения БЭТ на полученном биоугле: на основе чинара (БУ-1) и манжурского ореха (БУ-2)

Из уравнения БЭТ рассчитаны параметры микропора на адсорбентах по уравнению:

$$W_o = a \cdot V_m = 0,374 \cdot 0,0886 = 0,0331$$

В таблице 1 приведены сравнительные показатели с известными марками биоугля производящего в виде таблеток [22-23].

Таблица 1

Результаты экспериментов по сорбции бензола в биоугль БУ-1 и БУ-2

№	Объем монослоя, α_m , моль/кг	Удельная поверхность, S , м ² /г	Предел адсорбции, α_s , моль/кг	Объем микропор $W_o \cdot 10^3$, м ³ /кг
БУ-1 (из листьев чинара)	0,142	34,29	0,024	0,023
БУ-2 (из листьев манжурского ореха)	0,195	46,91	0,039	0,033
БАУ-А (из древесины березы)	0,159	400-500	0,98-1,0	0,24
АУ (из скорлупы кокосового ореха)	0,317	20-70	0,8	0,02-0,1

Из данных табл.1 можно сделать заключение о структурно-адсорбционных параметрах адсорбции паров бензола. Основная часть молекул бензола в адсорбентах находится в монослое. Полученный из манжурского ореха уголь по своим характеристикам близок к углю БУ-1, однако имеет значительно более высокую удельную поверхность микропор (34,29 и 46,91 м²/г соответственно). Рассмотрение данных по ширине микро- и мезопор показывает, что независимо от источника происхождения материала эти величины практически одинаковы и изменяются в пределах 1,4-1,67 нм для микропор и 0,01 нм для мезопор.

Определение удельной поверхности по уравнению Ленгмюра также сводится к определению величины ёмкости монослоя α_m [24] с последующим использованием уравнения:

$$S_{уд} = 0,195 \text{ моль/кг} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 40 \text{ г/см}^3 \\ = 46,91 \text{ м}^2/\text{г}$$

где N_A - число Авогадро; ρ - плотность адсорбата в сформированном монослое [24]. Следует обратить внимание на то, что первый тип изотермы адсорбции по уравнению Ленгмюра характерен и для адсорбции в микропорах [24]. Значения предельной

адсорбции для угля БУ-1 и БУ-2, найденные по Ленгмюру, отличаются незначительно, в то время как для БУ-2 значения отличаются в 2 раза. В целом величины сорбции, определённые по уравнению Ленгмюра [25] подтверждают высокие сорбционные свойства биоугля БУ-2 по сорбции паров бензола в отличие от БУ-1, характеризующегося слабой сорбционной способностью к данному адсорбату.

Выводы. Показано, что при пиролизе листьев чинары и манжурского ореха первичная пористость представлена микропорами в размере 1,40-1,67 нм с объемом микропор 0,023-,033 и с образованием мезопор объемом 0,01. При этом предел объема пор составил 0,023 и 0,039 соответственно. Полученные результаты по сравнению с АУ, имеющего радиус микропор 0,9-1,0, и БАУ-А, имеющего радиус пор 0,6-1,5, адсорбенты БУ-1 и БУ-2 превосходят. Применение уравнения БЭТ при определении параметров адсорбции имеет прямолинейный характер. Установлено, что результаты измерения низкотемпературной адсорбции бензола удовлетворительно описываются в рамках модели Ленгмюра I типа протекающей в монослое адсорбента.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Atkins, P. W.; De Paula, Julio; Keeler, James (2018). Atkins' Physical chemistry (Eleventh ed.). Oxford, United Kingdom. ISBN 978-0-19-876986-6

2. Pei, J., & Zhang, J. S. (2012). Determination of adsorption isotherm and diffusion coefficient of toluene on activated carbon at low concentrations. *Building and Environment*, 48, 66–76.
3. López-Luna, J., Ramírez-Montes, L.E., Martínez-Vargas, S. et al. Linear and nonlinear kinetic and isotherm adsorption models for arsenic removal by manganese ferrite nanoparticles. *SN Appl. Sci.* 1, 950 (2019).
4. Sagar M Gawande, 2Niharika S Belwalkar, 3Anuja A Mane. Adsorption and its Isotherm – Theory. *International Journal of Engineering Research*. 2017, Vol.6, Issue No.6, pp: 312-316.
5. Izabel Medeiros-Costa, Catherine Laroche, Javier Pérez-Pellitero, Benoit Coasne. Characterization of hierarchical zeolites: Combining adsorption/intrusion, electron microscopy, diffraction and spectroscopic techniques. *Microporous and Mesoporous Materials*, Elsevier, 2019, 287, pp.167-176.
6. Groen, Johan C. et al. Pore size determination in modified micro- and mesoporous materials. Pitfalls and limitations in gas adsorption data analysis. *Microporous and Mesoporous Materials* 60 (2003): 1-17.
7. Wang, J., & Guo, X. (2020). Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method. *Chemosphere*, 127279. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.12>
8. Alothman, Zeid. (2012). A Review: Fundamental Aspects of Silicate Mesoporous Materials. *Materials*. 5. 2874-2902. <http://dx.doi.org/10.3390/ma5122874>
9. Зеленцов В. И., and Дацко Т. Я.. Применение адсорбционных моделей для описания равновесия в системе оксигидроксид алюминия фтор. *Электронная обработка материалов*, vol. 48, no. 6, 2012, pp. 65
10. Гаврилова Н. Н. Анализ пористой структуры на основе адсорбционных данных: учеб. пособие / Н. Н. Гаврилова, В. В. Назаров. – М.: ПХТУ им. Д. И. Менделеева, 2015. – 132 с. ISBN 978-5-7237-1305-5
11. Diffusion and sorption of water vapor and benzene within a dry model soil organic matter. (1997). *Water Science and Technology*, 35(7). [https://doi.org/10.1016/s0273-1223\(97\)00123-6](https://doi.org/10.1016/s0273-1223(97)00123-6)
12. Suresh et al. Adsorption of Benzene Vapor onto Activated Biomass. *Recent Patents on Chemical Engineering*, 2012, Vol. 5, No. 2. Pp. 116-133
13. Арипов А.Х и др. Способ и устройство для получения биоугля. Заявка на патент, IAP 2022 0242.
14. Адсорбция паров бензола на углеродных адсорбентах, полученных из древесины Paulownia // *Universum: химия и биология : электрон. научн. журн.* Абдурахимов А.Х. [и др.]. 2020. № 9(75). URL: <https://7universum.com/ru/nature/archive/item/10687> (дата обращения: 06.08.2022).
15. С. И. Ткаченко, А. Ю. Хоменко. Определение удельной поверхности пористых материалов методами БЭТ и Арановича. *Лабораторная работа - М.: МФТИ*, 2014. – 47 с.
16. Зенькова Е.В., Клушин В.Н., Осипова А.С. Равновесие сорбции н-бутанола из его паровоздушных смесей активными углями различных марок // *Успехи в химии и хим. технологии*. М.: ПХТУ им. Д.И. Менделеева. 2016. Т.30. Вып.9. С. 62 – 63.
17. Со Вин Мьинт и др. / Сорбционные и хроматографические процессы. 2016. Т. 16. № 5
18. Нецкина О.В. Практикум по физической химии НГУ. Новосибирск: НГУ-2015. 27с.

Kalit so'zlar: adsorbsiya, sorbtsiya izotermi, bioko'mir, mikroq'ovak.

Piroliz usulida chinor darahti barglari asosida BK-1 va manjur yong'og'i asosida BK-2 bioko'mirlari olindi. Benzol bug'larining past haroratli adsorbsiyasi Mak-Ben-Bakra qurilmasida 0,05 dan 0,3 gacha bo'lgan parzial bosim oralig'ida o'tkazildi hamda g'ovak strukturasi tadqiq etildi. Tajribalarning dastlabki natijalari shuni ko'rsatdiki, BK-1 va BK-2 bioko'mirlari 1,40 va 1,67nm (mos ravishda) asosan mikroq'ovakli adsorbentlar qatoriga kirishini ko'rsatdi. Adsorbentlarning g'ovak strukturaviy xarakteristikalarini aniqlashda BET tenglamasidan va birinchi tartibli Lungmer modelidan, adsorbsion izotermalarning chiziqiligidan foydalanishning maqsadga muvofiqligi aniqlandi.

Ключевые слова: адсорбция, изотермы сорбции, биоуголь, микропоры.

Методом пиролиза получен биоуголь на основе листьев чинары – БУ-1 и манжурского ореха – БУ-2 в виде таблеток. Проведена низкотемпературная адсорбция бензола, исследована пористая структура биоугля на приборе Мак-Бен-Бакра при относительном парциальном давлении P/P₀ в диапазоне от 0,05 до 0,3. Исходные результаты экспериментов показали, что биоуголи БУ-1 и БУ-2 в основном относятся к микропористым адсорбентам с максимумами распределения 1,40 и 1,67 нм соответственно. Установлена целесообразность использования уравнения БЭТ для определения пористых структурных характеристик адсорбентов и модель Ленгмюра I порядка, линейности изотерм адсорбции.

Key words: adsorption, sorption isotherms, biochar, micropores.

By pyrolysis, biochar was obtained on the basis of plane tree leaves - BU-1 and Manzhur walnut - BU-2 in the form of tablets. The low-temperature adsorption of benzene was carried out, the porous structure of biochar was studied on a Mak-Ben-Bakra device for relative partial pressure P/P₀ in the range from 0.05 to 0.3. The initial results of the experiments showed that biochars BU-1 and BU-2 are mainly microporous adsorbents with distribution maxima of 1.40 and 1.67 nm, respectively. The expediency of using the BET

1. Химия и физикохимия композиционных материалов и нанокomпозитов

А.Х. Арипов, С.М.Турабджанов, Д.Ф.Куватов, О.Ш. Кодиров, А.Д. Яковенко, Р.С. Рахимов. Изучение изотермии адсорбции полученного биоугля на основе сельскохозяйственных отходов.....	3
N.F. Habibullayeva, A.X. Xaitbayev. APIS MELLIFERA asosida olingan xitozanning kumushli kompozit sintezi.....	7
Х.А. Абдурахимов, Ш.К. Ташбаева, Ф.А. Лапасова. Физико-химическое исследование каолинов Узбекистана для получения из них коагулянтов.....	10
Ю.Э. Назаров, Х.Х. Тураев, Ш.А. Касимов, А.Т. Жалилов. 8-оксихинолиннинг айрим 3 d- металлари билан комплекс бирикмалари синтези ва тадқиқоти.....	14
A.G. Mahsumov, G.M. Absalyamova, J.Q. Xaitov. Yangi N ₂ N ₃ -geksametilin BIS-[(4-AMINO-AZO-BENZOL)-mochevinani sintez qilib olish va xossalarni o'rganish.....	17
И.И. Турғунов, Ф.Н. Нурқулов, А.Т. Джалилов. Бензиннинг октан сонини оширувчи кислород саклаган органик қўшимчаларни олиш ва физик-кимёвий хossalарини тадқиқ этиш.....	20
F.S. Ismoilov, M.U. Karimov, A.T. Djalilov. Betonda samarali superplastifikator sifatida suvda eriydigan sulfonatlangan melamin-formaldegid smolasining sintezi.....	23
С.А. Холмуродова, Р.В. Алиқулов, Х.Х. Тураев, Х.С. Бекназаров, А.Т. Жалилов. Говаклаштирилган вермикулитнинг метилметакрилат билан модификацияси.....	26
Б.С. Сотиболдиев, Д.К. Шомуродов, Н.Т. Каттаев, А.С. Боймирзаев, Х.И. Акбаров. Гидрофиль-гидрофоб кремнезем синтези ва говаклик хусусиятлари тадқиқи.....	29
М.Н. Негматова, С.С. Негматов, К.С. Негматова, И.А. Набиева, Ш.Н. Расулова, М.Э. Икромова, М.А. Бабаджанова, Ф.А. Лапасова. Исследование физико-химических свойств красящих композиций в процессе крашения белковых волокон.....	32
А.Х. Хурсанов, С.С. Негматов, К.С. Негматова, М.Э. Икромова, Ж.Н. Негматов, Ю.К. Рахимов, Д.Н. Раупова, Х.Ю. Рахимов. Исследование физико-химических свойств и флотационной способности разработанных композиционных химических флотореагентов – вспенивателей.....	35
В.А. Xolnazarov, X.X. Turaev, A.T. Djalilov, Sh.D. Shirinov. Selluloza-xitozan gibridi asosida bioparchalanuvchan gidrogellar sintezi.....	37
Ш.А. Бозорбоев, С.С. Негматов, Н.С. Абед, Н.О. Умирова, Ж.Н. Негматов, А.Я. Раззоков, Б.И. Хотамкулов, У.К. Кучкаров, Ш.Э. Рахимов, А.А. Улмасов. Исследование структуры, состава, физико-химических и механических свойств волластонитовой руды куйташского месторождения.....	40
Н.Б. Тахирова, А.А. Набиев, Ф.И. Худойбердиев. Айрим доломит минераллари ва фосфогипсинг таркиби ва хossalари.....	43
Э.Э. Машаев, А.Г. Махсумов, Т.Т. Сафаров, О.О. Кодиров. Синтез N,N'-гексаметилен бис-[(орто-крезолило) - карбамата] и изучение физико-химических параметров.....	47

2. Физико-механика и трибология композиционных материалов

В.А. Normurodov, X.X. Turayev, M.E. Toshuyev, A.T. Djalilov, F.N. Nurqulov. Polisulfid asosidagi tiokol oligomerlarning termik barqarorligini o'rganish.....	50
A.S. Muqimov, X.X. Turayev, M.U. Karimov, P.J. Tojiyev. Mikrokremsiyom va seolit mineral qo'shimchalar qo'shilgan sementning mexanik xususiyatlarini o'rganish.....	52
А.А. Тошхужаев, А.Т. Тиллаев, О.Ш. Вафаев, А.Т. Жалилов. Улучшение свойств композиционного материала на основе полипропилен с помощью эластомера и силоксана.....	55
Sh.N. Kiyomov, N.N. Kiyomova, M.S. Ikromova. Thermomechanical parameters of urethan-epoxy polymer.....	58
Т. Умаров, М.З. Туронов. Технологические возможности повышения надежности спиральных сверл из быстрорежущей стали.....	61
J.A. Xalilov, F.N. Nurqulov, A.T. Djalilov. Neft quvurlarini himoya qilish uchun azot saqlagan korroziya ingibitorlarning xususiyatlarini o'rganish.....	63
Г.Э. Эшдавлатова. Оксидланган крахмал, полиакриламид ва К-4 асосида гул босилган матоларнинг реологик ва колористик хossalари.....	66
Р.И. Исмаилов, М.Б. Маматкулова, Д.Ф. Ганиева, Б.Х. Хайдаров, Р.М. Давлатов. Модифицирование натуральных шерстяных волокон композитными методами в производстве текстиля.....	69
Р.И. Исмаилов, М.Б. Маматкулова, Д.Ф. Ганиева, Г.Х. Ибодуллова, Р.М. Давлатов. Исследование физико-механических свойств модифицированных белковых волокон.....	72
Н.М. Мусаев, Г.Х. Гуляева, М.М. Мусаева, М.М. Мукимов. Композицион таркибли нақшли трикотаж тўқималарининг тадқиқи.....	76
J.N. Hasanov, N.D. To'raxodjayev, M.E. Axmedova, D.N. Ibrohimov, A.I. Sultanov, A.G.' Ibragimov. Yupqa devorli kulrang cho'yan quyma detallarining mikrostrukturaviy tahlili.....	80
А.И. Иргашев, Б.Б. Қурбонов. Бронза втулкаларнинг таркибини ейилишбардошликка кўра мақбуллаштириш.....	82
Б.К. Шайкулов, Ф.Н. Нурқулов, А.Т. Джалилов. Исследование дериватографических результатов акриловых сополимеров.....	85
А.А. Рахманкулов, Р.Т.Рузиев, Т.З. Хайдаров. Влияние бинарных наполнителей на теплофизические свойства политетрафторэтилена.....	88
С.А. Ахмаджанов, С.М. Туробжонов, Э.А. Махсудбаев, Э.У. Тешабаева. Модификация монтмориллонита и его влияние на свойства композиционных эластомерных материалов.....	91