

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ СОРБЦИОННО-АКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ СОСТАВА «ТЕХНИЧЕСКИЙ УГЛЕРОД – ГЛИНИСТЫЙ МАТЕРИАЛ» ИЗ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ**В.В. Самонин, М.Л. Подвязников, Е.А. Спиридонова, Е.Д. Хрылова, С.П. Хохлачев, А.В. Гарабаджиу**

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Московский пр., 24-26/49, Санкт-Петербург, Россия, 190013

E-mail: samonin@lti-gti.ru, sorbent@lti-gti.ru, spiridonova_elenal@live.ru, sorbent_1@mail.ru, sergei.hohla4eff@yandex.ru, gar-54@mail.ru

Разработана методика получения минерально-углеродных композиционных сорбционно-активных материалов на основе техногенных отходов. В качестве наполнителя используют продукт пиролиза отработанных автомобильных покрышек, в качестве связующего – глинистые отходы, образующиеся при котлованных работах. Процесс получения состоит из стадий измельчения и рассева компонентов, смешения, экструзионного формования и термообработки при повышенных температурах в условиях инертной атмосферы. Показано влияние качественного и количественного состава композиционных сорбционно-активных материалов на их пористую структуру, прочностные и сорбционные свойства. Дополнительное введение в состав материала бентонитовой глины, характеризующейся высокой пластичностью, в количестве 10–25% приводит к повышению прочности гранулы на раздавливание более чем на 80%. При этом преимущественно получают материалы, обладающие развитой мезопористой структурой, причем распределение мезопор по размеру варьируется в зависимости от состава композита. Формируемая мезопористая структура характеризуется узким распределением пор малого размера в интервале 1-4 нм, приближающегося к супермикropорам по верхней границе. Показана возможность получения на основе композиционных сорбционно-активных материалов осушителя воздуха аналогичного марке КГ методом пропитки пористой основы раствором хлорида кальция. Проведена оценка его осушающей способности по парам воды. Материалы такого типа применяются для защиты низкотемпературного катализатора окисления монооксида углерода марки гопкалит от паров воды в динамическом режиме. Показано, что осушитель на основе композиционного сорбционно-активного материала не уступает по защитным свойствам осушителю КГ и обеспечивает эффективную работоспособность гопкалита в заданных условиях применения.

Ключевые слова: композиционный сорбционно-активный материал, техногенные отходы, технический углерод, глинистые материалы, мезопоры, осушитель, катализатор гопкалит

**PRODUCTION OF COMPOSITE SORPTION-ACTIVE MATERIALS
THE COMPOSITION «CARBON BLACK – CLAY MATERIAL» FROM MAN-MADE WASTE****V.V. Samonin, M.L. Podvyaznikov, E.A. Spiridonova,
E.D. Khrylova, S.P. Khokhlache, A.V. Garabadzhiu**

Saint-Petersburg State Institute of Technology, 24-26/49 Moskovsky ave., Saint-Petersburg State Institute of Technology, Saint Petersburg, Russia, 190013

E-mail: samonin@lti-gti.ru, sorbent@lti-gti.ru, spiridonova_elenal@live.ru, sorbent_1@mail.ru, sergei.hohla4eff@yandex.ru, gar-54@mail.ru

A technique for obtaining mineral-carbon composite sorption-active materials based on man-made waste has been developed. The pyrolysis product of used car tires is used as a filler, clay waste generated during excavation works is used as a binder. The production process consists of the stages of preparation of components, mixing, extrusion molding and heat treatment at elevated temperatures in an inert atmosphere. The influence of qualitative and quantitative composition of

composite sorption-active materials on their porous structure, strength and sorption properties is shown. The additional introduction of bentonite clay into the composition of the material, characterized by high plasticity in an amount of 10-25%, leads to an increase in the crushing strength of the granule by more than 80%. In this case, materials with a developed mesoporous structure are mainly obtained, and the distribution of mesopores in size varies depending on the composition of the composite. The mesoporous structure being formed is characterized by a narrow distribution of small pores in the range of 1-4 nm, approaching supermicropores along the upper boundary. The possibility of obtaining an air dryer similar to the KG brand based on composite sorption-active materials by impregnation with a solution of calcium chloride is shown. An assessment of its drying capacity by water vapor has been carried out. Materials of this type are used to protect a low-temperature catalyst of the hopkalit brand from water vapor in a dynamic mode. It is shown that the desiccant based on a composite sorption-active material is not inferior in protective properties to the KG desiccant and ensures the effective performance of hopkalite under specified application conditions.

Key words: composite sorption-active materials, man-made waste, carbon black, clay materials, mesopores, dryer, hopkalite

Для цитирования:

Самонин В.В., Подвизников М.Л., Спиридонова Е.А., Хрылова Е.Д., Хохлачев С.П., Гарабаджиу А.В. Получение композиционных сорбционно-активных материалов состава «технический углерод – глинистый материал» из техногенных отходов. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва)*. 2022. Т. LXVI. № 3. С. 61–69. DOI: 10.6060/rcj.2022663.9.

For citation:

Samonin V.V., Podvyznikov M.L., Spiridonova E.A., Khrylova E.D., Khokhlache S.P., Garabadzhiu A.V. Production of composite sorption-active materials the composition «carbon black – clay material» from man-made waste. *Ros. Khim. Zh.* 2022. V. 66. N 3. P. 61–69. DOI: 10.6060/rcj.2022663.9.

ВВЕДЕНИЕ

Одной из современных глобальных проблем человечества является ежегодное образование большого количества техногенных отходов различного состава и строения. Как показано в работах [1–6] различные отходы могут использоваться в качестве исходных компонентов для получения сорбционно-активных материалов углеродного и неорганического состава, которые находят свое применение для очистки газовых и жидких сред от широкого спектра веществ. Актуальность данного направления несомненна и потенциально позволит частично заменить традиционные источники углеродсодержащего сырья для получения сорбентов, носителей химических добавок и катализаторов, такие как каменный и бурый угли, торф, древесина (преимущественно береза) и др.

Спектр отходов очень широк и представлен в Федеральном классификационном каталоге отходов. Глинистые породы и отработанные автомобильные покрышки представлены в классификаторе под кодами 20013001395 и 9211100000 соответственно, и относятся к 5 и 4 классу опасности. Глубокая переработка этих отходов с использованием высокотемпературной обработки даст возможность получить из данного сырья экологически

чистую продукцию, представленную сорбционно-активными материалами.

Известно, что в России ежегодно выходит из эксплуатации около 1 млн. тонн отработанных покрышек [1]. Учитывая, что разложение резины занимает более 100 лет, проблема накопления шин становится еще более значительной. Ранее проводились работы по созданию сорбентов из отработанных автомобильных шин [5–8]. Сорбенты, полученные в данных работах, обладают ярко выраженной мезопористой структурой, высокой удельной поверхностью, однако, их получение либо дорогостоящее, либо требует использования токсичных веществ. В работе [9] высказывается актуальность получения и исследования свойств мезопористых углеродных носителей катализаторов. Основная проблема данного технологического решения, использование дорогих связующих, которые представлены полимерными смолами. Альтернативой могут служить глинистые материалы, которые также могут быть представлены техногенными отходами, например, отработанными буровыми растворами. Отработанный буровой раствор содержит монтмориллонитовую глину, а также углеводороды. Существует технология получения сорбентов из отработанных буровых растворов. Данные сорбенты обладают хорошей адсорбционной

способностью из водных сред по органическим веществам, таким как фенол, ароматические амины, эмульгированные нефтепродукты [10, 11]. Кроме буровых растворов большой объем глинистых материалов добывается в результате разработки котлованов при проведении строительных работ. Добываемые глинистые материалы имеют хорошую пластичность, что делает возможным их использование в качестве связующего при получении композиционных сорбционно-активных материалов (КСАМ).

Целью данной работы является получение КСАМ при комбинировании углеродных и неорганических техногенных отходов.

В качестве наполнителя в работе используется технический углерод (ТУ), получаемый при пиролизе автомобильных покрышек, представляющий собой неоднородный дисперсный порошок с размером частиц 0,8–5,0 мкм и преобладающим диаметром частиц 1,4 мкм. В качестве связующего компонента применялся глинистый материал, добываемый при разработке котлованов в городе Санкт-Петербург и представляющий собой кембрийскую глину [12]. Предварительно в работе оценивали свойства данного материала в сравнении с бентонитовой глиной. Для данного отхода характерно значительное диспергирование в воде без набухания материала, что может способствовать равномерному распределению связующего между частицами технического углерода.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Получение КСАМ осуществляли в соответствии со следующими последовательными стадиями: приготовление суспензии связующего, смешение высокодисперсного наполнителя с суспензией связующего, формообразование, предварительная сушка, термическое упрочнение и развитие пористости.

В качестве исходных материалов использовали: технический углерод производства ЗАО «Научно-Производственное объединение Инноватех» (ТУ), глинистый материал, отход котлованных разработок (ГО) и монтмориллонит-содержащая бентонитовая глина (БГ), производства ООО «Бентонит Кургана».

Характеристики исходных материалов показывают, что глинистые материалы проявляют достаточно высокие ионообменные свойства по показателю полной обменной емкости (ПОЕ). Особенно высокие ионообменные свойства отмеча-

ются для глинистых отходов, для которых ПОЕ составляет 1,24 мг-экв/г, в то время как для бентонитовой глины данный показатель равняется 0,28 мг-экв/г. Напротив, глинистые отходы обладают слабо развитой пористой структурой, так предельный объем сорбционного пространства (W_s) котлованной глины составляет 0,05 см³/г при площади удельной поверхности 10 м²/г. Углеродный материал, полученный из отработанных автомобильных покрышек, судя по незначительной величине удельной поверхности ($S_{уд}$) – 111 м²/г, и достаточно развитом объеме сорбирующих пор – 0,70 см³/г, характеризуется в основном мезопорами.

Блок-схема получения композиционного материала представлена на рисунке 1.

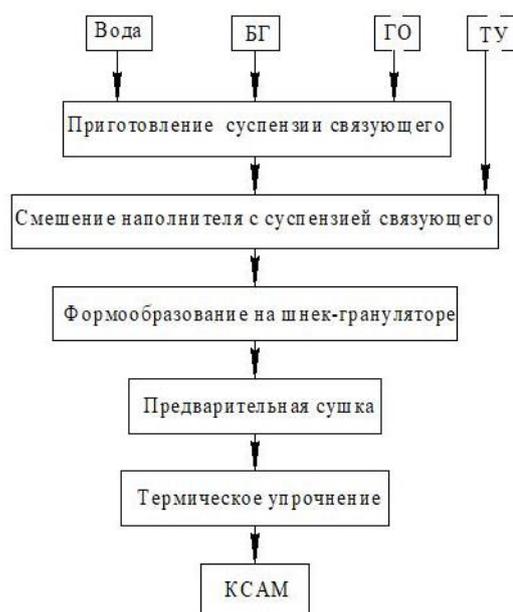


Рис. 1. Блок-схема получения КСАМ

Компоненты, относящиеся к отходам в соответствии с классификатором, выделены пунктирной линией

Для повышения однородности формуемой пасты на первом этапе получали водную суспензию глинистого материала (40–50) % масс. для диспергирования частиц и увеличения их поверхности контакта при последующем взаимодействии с техническим углеродом. В суспензию при перемешивании вводили технический углерод, продолжительность смешения составляла (15–20) мин, до равномерного распределения наполнителя. Для обеспечения формуемости пасты при экструзии обеспечивали ее влажность (39–42) % масс. Формование осуществляли методом экструзии на шнек-грануляторе, диаметр цилиндрических гранул – 2,9 мм. Для удаления избыточной влаги и придания гранулам прочности осуществляли их

сушку в течение 2–3 ч при температуре 110 ± 10 °С до конечной влажности 1.2 % масс.

Далее проводили спекание полученных гранул с целью придания им окончательной прочности. Процесс вели в печи ретортного типа, при температуре (650–700) °С, в атмосфере азота в течение (1–2) ч. Соотношение компонентов, прочность и насыпная плотность приведены в таблице 1.

Исследование пористой структуры полученных материалов проводили стандартными методами, применяемыми в сорбционной технике.

Определение предельного объема сорбционного пространства (W_s) осуществлялось эксикаторным методом по парам бензола при относительном давлении $P/P_s = 1$ и температуре 25 °С. Величины адсорбции $a^{0.85}$ определялись по парам воды при относительном давлении $P/P_s = 0.85$ и температуре 25 °С [13].

Определение объема микропор ($V_{ми}$) проводили гравиметрическим методом по величине сорбции бензола из сухого воздуха в изотермических условиях при относительном давлении $P/P_s = 0,175$ и температуре 25 °С [10].

Определение суммарного объема пор (V_{Σ}) осуществлялось гравиметрическим методом по величине поглощения воды [14].

Определение удельной поверхности полученных КСАМ проводили по одноточечному методу БЭТ путем адсорбции аргона [13].

Определение полной обменной емкости (ПОЕ) осуществляли по стандартной методике для катионитов в Н-форме. Титрование проводили до $pH = 7$ на pH -метре $pH-340$ [15].

Измерение pH водных суспензий глинистых материалов проводили на pH -метре $pH-340$, после перемешивания в течение 15 мин при температуре 80–95 °С.

Определение динамической активности осушителя по парам воды из газовой воздушной смеси (ГВП) проводили при следующих условиях: высота слоя осушителя 5,0 см, относительная влажность потока 70%, температура 27 °С, удельная скорость потока $0,3 \text{ дм}^3/\text{мин}\cdot\text{см}^2$. Концентрацию паров воды ГВП до и после слоя осушителя определяли микропроцессорным измерителем влажности и температуры ИВИТ М.Т.

Определение концентрации монооксида углерода за комбинированным слоем гопкалита с осушителем осуществляли при следующих условиях: относительная влажность потока 50%, температура 27 °С, скорость потока $0,3 \text{ дм}^3/\text{мин}\cdot\text{см}^2$, начальная концентрация оксида углерода $6,2 \text{ мг}/\text{дм}^3$, проскоковая концентрация оксида углерода $0,62 \text{ мг}/\text{дм}^3$, высота слоя гопкалита 2,5 см, высота слоя осушителя 3,5 см. Измерение концентрации монооксида углерода за слоем проводили с помощью газоанализатора [16].

Определение прочности на раздавливание по осевой линии гранулы проводили на установке МП-2С. Предварительно измеренные гранулы подвергались сжатию до разрушения, прочность рассчитана как сила, регистрирующаяся динамометром к площади контакта гранулы со сдавливающими поверхностями [13].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При варьировании соотношения «наполнитель – связующее» было установлено, что для получения наиболее прочных гранул необходимо выдерживать массовое соотношение 1 : 1 (50 % масс. глинистого отхода и 50 % масс. углеродного наполнителя). Образцы данного состава обозначены как ГТ, при дополнительном введении бентонитовой глины в состав образцов – как БТ (табл. 1).

Таблица 1

Состав и характеристики КСАМ после термообработки

Обозначение материала*	Состав, % масс.			Прочность на раздавливание, МПа	Насыпная плотность, $\text{см}^3/\text{г}$	
	Бентонитовая глина	Глинистый отход	Технический углерод		После сушки	После термообработки
ГТ-630	–	50	50	0,5	0,59	0,61
ГТ-780	–	50	50	0,6	0,59	0,59
БТ-650	10	40	50	1,2	0,66	0,63
БТ-680	25	25	50	1,3	–	–
БТ ⁰ -680	25	25	50	1,2	0,62	0,60

Примечание: *В обозначении образцов указаны температура термообработки в инертной атмосфере, индексом «⁰» обозначено предварительное окисление технического углерода воздухом

Увеличение температуры обработки КСАМ одинакового состава не приводит к изменению пористой структуры данных материалов, но обеспечивает некоторое повышение их прочности на раздавливание. Введение бентонитовой глины в формуемую пасту позволяет повысить прочность на раздавливание практически в 2 раза.

В процессе термической высокотемпературной обработки в инертной атмосфере для материалов на основе связующего глинистого отхода не происходит усадки материала, что косвенно подтверждается постоянными значениями насыпной плотности полученных КСАМ до и после термообработки. Прочность КСАМ, содержащего окисленный технический углерод, не изменилась.

Для повышения активности КСАМ за счет увеличения количества кислотных центров на активной поверхности наполнителя, было проведено предварительное окисление технического углерода в муфельной печи при 400 °С в течение 30 мин при доступе воздуха (образец БТ⁰). ПОЕ для окисленного технического углерода составила 0,25 мг-экв/г (для исходного материала наблюдается нулевая емкость), что говорит о формировании активных центров на поверхности углеродного материала. Для ГТ-630 ПОЕ составила 0,44 мг-экв/г, что меньше 50% от количества активных групп глинистого материала, вероятно за счет блокировки части активных центров глины углеродным материалом.

Параметры пористой структуры полученных КСАМ характеризуют их как мезопористые материалы (табл. 2), причем изменение вида связующего практически не оказывает влияния на объем мезопор, при некотором изменении соотношения микро- и макропор.

При получении КСАМ данного состава происходит взаимодействие между двумя дисперсными компонентами – техническим углеродом и глиной, с образованием материала, характеризующегося мезопористой структурой. При формировании предварительно окисленного технического углерода пористая структура КСАМ при повышении температуры спекания практически не изменяется. В то же время окисление технического углерода облегчает процесс экструзии, так как окисленный ТУ взаимодействует с глиной сильнее, чем ТУ предварительно неокисленный, что приводит к повышению гомогенности пасты и улучшает ее реологию с точки зрения способности к формованию.

Для образцов ГТ-630 и БТ⁰-680 различного состава были сняты изотермы адсорбции бензола (рис. 2а) и воды (рис. 2б) и рассчитаны по методу Ду-

бинина-Радужкевича параметры пористой структуры данных материалов (табл. 3). Также из десорбционной ветви изотермы адсорбции бензола рассчитано распределение мезопор по радиусам (рис. 3).

Вид изотермы адсорбции бензола подтверждает, что данные материалы мезопористые, характеризуются ярко выраженной петлей гистерезиса и сорбция протекает преимущественно по механизму капиллярной конденсации (рис. 2а).

Таблица 2

Параметры пористой структуры КСАМ

Обозначение материала	V_{Σ}	W_S	V_{MA}	V_{ME}	V_{MI}
	см ³ /г				
ГТ-630	0,53	0,45	0,08	0,40	0,05
ГТ-780	0,42	0,41	0,01	0,40	0,01
БТ-650	0,47	0,41	0,06	0,40	0,01
БТ ⁰ -680	0,48	0,44	0,04	0,41	0,03

Дифференциальное распределение пор по радиусам показывает различие в структуре материалов на основе глинистых отходов и бентонитовой глины. При практически одинаковом объеме мезопор для материала ГТ-630 характерно более узкое распределение мезопор по сравнению с материалами на основе промышленно добываемой бентонитовой глины. Кроме этого, в первом случае мезопоры характеризуются меньшей полушириной, которая близка к верхней границе супермикропор по классификации М.М.Дубинина (1.5 нм). Значения характеристической энергии адсорбции равные 19–20 кДж/моль, соответствуют активным углям рекуперационного типа и углю-основе катализаторов и химических поглотителей.

Изотерма адсорбции по воде, определенная в широком интервале относительных давлений, представлена на рис. 2б, из которого видно, что образец, в состав которого входит окисленный технический углерод, характеризуется более высокой сорбционной емкостью по парам воды. Также этот материал отличает подъем изотермы адсорбции в области более низких относительных давлений паров воды, что говорит о его более высокой гидрофильности.

Для образца ГТ-630 объем микропор по бензолу практически равен величине сорбционной емкости по парам воды. При введении в состав КСАМ окисленного технического углерода емкость по воде в 2.7 раза больше, чем объем микропор. Это обусловлено появлением новых кислот-

ных активных центров на поверхности и проявлением химической адсорбции за счет образования водородных связей также на поверхности мезопор

с образованием более толстого сорбционного слоя и увеличением общей сорбционной емкости.

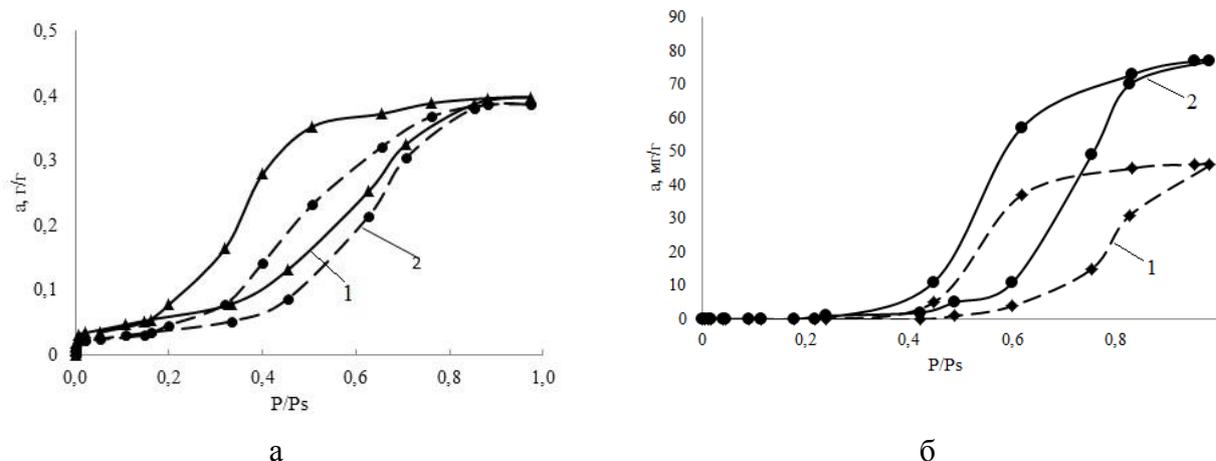


Рис. 2. Изотерма адсорбции по бензолу (а) и парам воды (б) для КСАМ
1 – ГТ-630, 2 – ВТ⁰-680

Таблица 3

Параметры пористой структуры КСАМ ГТ-630 и ВТ⁰-680

Параметр	ГТ-630	ВТ ⁰ -680
Предельный объем сорбционного пространства, см ³ /г	0,452	0,439
Объем мезопор, см ³ /г	0,402	0,409
Объем микропор, см ³ /г	0,050	0,030
Предельный объем адсорбционного пространства, см ³ /г	0,055	0,035
Характеристическая энергия адсорбции, кДж/моль	20,2	19,6
Радиус пор, нм	0,64	0,66
Поверхность мезопор (по Киселеву), м ² /г	29	23
Удельная поверхность по бензолу, м ² /г	69	46

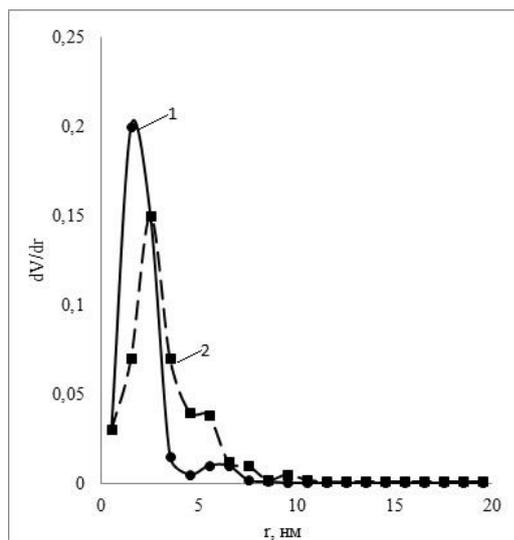


Рис. 3. Дифференциальное распределение пор КСАМ по радиусам
1 – ГТ-630, 2 – ВТ⁰-680

Мезопористые материалы, характеризующиеся высокими значениями объемов мезопор с полушириной 1,5-20 нм, в силу особенности их пористой структуры можно применять в качестве пористого носителя хемосорбционных добавок [17-19]. Полученный в настоящей работе КСАМ ГТ-630 использовали в качестве основы-носителя гигроскопичных солей, с целью получения осушителя ОС-КСАМ типа классического импрегнированного осушителя КГ (табл. 4) по методике [20], состоящей в следующих этапах получения: приготовление раствора с заданной концентрацией хемодобавки, пропитка пористой основы, вылеживание для равномерного распределения импрегната, термообработка для удаления избытка растворителя. Объем раствора для пропитки рассчитывали, как 115% от суммарного объема пор КСАМ. Такое соотношение позволяет обеспечить равномерное рас-

пределение добавки в порах при минимально используемом объеме раствора, и принято в практике получения импрегнированных пористых материалов. В качестве соли использовали безводный хлорид кальция (CaCl_2). Получение осушителя прямого аналога КГ, обозначенного как ОС-АГ-3 производили по той же методике в сравнимых лабораторных условиях.

Таблица 4
Величина адсорбции воды в статических и динамических условиях

Осушитель	ОС-КСАМ	КГ	ОС-АГ-3
Содержание хлорида кальция, % масс.	18,6	14-25*	19,5
Величина адсорбции паров воды при $P/P_s = 0,94$, г/г	0,83	0,98	0,88
Время работы до достижения относительной влажности 50%, мин	318	351	250

Примечание: * ТУ 6-16-2452-81

Осушитель, полученный на носителе КСАМ, уступает по сорбционной емкости паров воды осушителю марки КГ на 10–18% в статических условиях, однако, с учетом использования отходов при получении КСАМ, такие материалы будут дешевле на 30–40%, что определит их экономическое преимущество. Полученные в работе осушители были также испытаны в динамических условиях работы при исходном влагосодержании паровоздушной смеси (ПВС) 70 % отн. Время защитного действия определялось как время достижения относительной концентрации паров воды 50% за слоем осушителя. Разработанный материал на основе отходов уступает промышленному осушителю в данных условиях испытания всего на 10%.

Одна из областей применения осушителей данного типа – обеспечение работоспособности низкотемпературного катализатора монооксида углерода – гопкалита, во влажных условиях. Известно, что пары воды являются каталитическим ядом для гопкалита, вследствие чего, необходима предварительная осушка паровоздушной смеси. Поэтому в реальных условиях патрон гопкалита дополнительно комплектуется слоем осушителя преимущественно марки КГ.

На рис. 4 приведены выходные кривые угарного газа на гопкалите без использования осушителей и с использованием комбинированной шихты «осушитель – гопкалит».

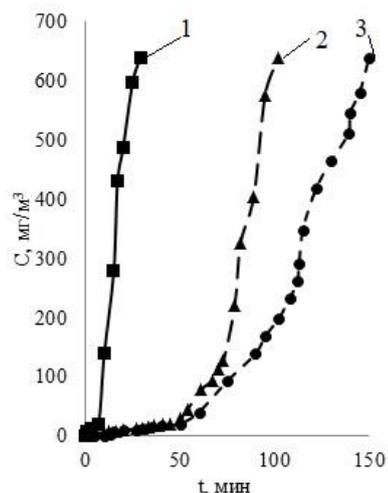


Рис. 4. Выходные кривые каталитического окисления оксида углерода на гопкалите
1 – гопкалит, 2 – ОС-КСАМ+гопкалит, 3 – КГ+гопкалит

Гопкалит без предварительной осушки газовоздушного потока характеризуется низкой защитной мощностью (рис. 4).

Оценка комбинированной шихты гопкалита с осушителем на основе отходов и промышленным осушителем с позиций достижения за слоем ПДК рабочей зоны по монооксиду углерода (20 мг/м^3) [21] показывает, что время защитного действия для исследованных материалов составляет 50 мин. Таким образом, для данной цели образец, полученный на основе отходов, не уступает по свойствам промышленному осушителю. Дальнейшее нарастание содержания оксида углерода за слоем гопкалита протекает с большей скоростью, что, возможно, связано с менее развитой пористой структурой сорбента на основе техногенных отходов и снижением его защитной мощности.

Если рассматривать данную комбинированную шихту с позиций ее использования в средствах защиты органов дыхания от угарного газа, то в качестве конечной точки при оценке времени защитного действия гопкалита берут время достижения за слоем концентрации 620 мг/м^3 [22]. Гопкалитовые патроны в средствах индивидуальной защиты должны работать в данных условиях испытания [22] не менее 90 минут. Как видно из рис. 4, время защитного действия для шихты «КСАМ – гопкалит» для этих условий составило 95 мин, что показывает возможность использования такого материала в средствах защиты органов дыхания.

ВЫВОДЫ

Предложена методика получения мезопористых гидрофобных композиционных сорбционно-активных материалов на основе технического

углерода и глинистых материалов, представленных техногенными отходами производств 3-5 классов опасности. Полученный КСАМ обладает мезопористой структурой, при этом показано, что природа связующего влияет на особенности ее строения. Так использование глинистых отходов котлованных разработок, в отличие от бентонитовой глины, приводит к образованию мезопористой структуры, характеризующейся более узким распределением пор меньшего размера в интервале 1-4 нм, приближающегося к супермикропорам по верхней границе.

Произведена оценка применимости полученного КСАМ в качестве носителя гигроскопических добавок. Показано, что при оценке работоспособности гопкалита до уровня ПДК (20 мг/м³) по-

лученный КСАМ работает аналогично осушителю КГ, время защитного действия по монооксиду углерода в обоих случаях составляет 50 мин. Также показана возможность применения осушителя на основе отходов в комбинации с гопкалитом в средствах индивидуальной защиты органов дыхания от монооксида углерода.

Исследование выполнено при поддержке гранта РНФ (проект № 21-79-30029).

This work was supported by the Russian Science Foundation (project No 21-79-30029).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА

1. Смычагин Е.О., Шутлов Р.И. Анализ, оценка количества и способов утилизации отработанных автомобильных покрышек. Науч. Труды КубГТУ. 2019. № 3. С. 960–966.
2. Крамер С.М., Терехова М.В., Артамонова И.В. Адсорбция фосфат-ионов на красном шламе. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2017. Т. 60. Вып. 8. С. 80–83. DOI: 10.6060/tcct.2017608.5663.
3. Фарберова Е.А., Тиньгаева Е.А., Чучалина А.Д., Кобелева А.Р., Максимов А.С. Получение гранулированного активного угля из отходов растительного сырья. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2018. Т. 61. Вып. 3. С. 51–57. DOI: 10.6060/tcct.20186103.5612.
4. Федосеев И.В., Баркан М.Ш., Прохотский Ю.М., Ласкина Н.Е., Логинова А.Ю. Технология утилизации отработанных резинотехнических изделий. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2013. Т. 56. Вып. 2. С. 117–120.
5. Барнаков Ч.Н., Хохлова Г.П., Вершинин С.Н., Самаров А.В. Углеродные сорбенты из крупногабаритных шин. Кокс и химия. 2015. Т. 58. № 4. С. 47–50.
6. Передерий М.А., Цодиков М.В., Маликов И.Н., Кураков Ю.И. Углеродные сорбенты из отходов утилизации. Химия твердого топлива. 2011. Т. 45. № 2. С. 37–44.
7. Yue. Z., Economy J. Synthesis of highly mesoporous carbon pellets from carbon black and polymer binder be chemical activation. Microporous and mesoporous materials. 2006. N 96. P. 314–320. DOI: 10.1016/j.micromeso. 2006.07.025.
8. Kim Y., Bae J., Park H., Suh J.-K., You Y.-W., Choi H. Adsorption dynamics of methyl violet onto granulated mesoporous carbon: Facile synthesis and adsorption kinetics. Water Research. 2016. N 101. P. 187–194. DOI: 10.1016/j.jes.2019.09.008.
9. Кугатов П.В. Использование углеродных материалов в качестве носителей для катализаторов. Башкирский химический журнал. 2011. Т. 18. № 1. С. 98–105.
10. Алыков Н.М., Абуова Г.Б., Менкеев О.А., Зуй Н.К., Лобанов С.В., Алыкова А.Е., Сахнова В.А., Обедкова О.А. Адсорбция из воды органических веществ сорбентом ОБР-1. Естественные науки. 2009. № 1. С. 11–17.
11. Алыков Н.М., Лобанов С.В., Менкеев О.А., Нгуэн К.З. Сорбция ароматических аминов и нефти из воды сорбентов ОБР-1. Геология, география и глобальная энергия. 2011. № 1. С. 69–73.

REFERENCES

1. Smychagin E.O., Shutov R.I. Analysis, evaluation of the quantity and methods of utilization of exhausted car covers. Scientific Proceedings of KubSTU (Nauchnykh trudov kubGTU). N 3. P. 960–966. (in Russia).
2. Kramer S.M., Terekhova M.V., Artamonova I.V. Adsorption of phosphate ions on red sludge. ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]. 2016. V. 80. N 8. P. 80–83. (in Russia).
3. Farberova E.A., Tingaeva E.A., Chuchalina A.D., Kobleva A.R., Maksimov A.S. Obtaining granulated active carbon from waste plant materials. ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]. 2018. V. 61. N 3. P. 51–57. (in Russia).
4. Fedoseev I.V., Barkan M.Sh., Prokhotsky Yu.M., Laskina N.E., Loginova A.Yu. Technology of utilization of used rubber products ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]. 2013. V. 56. N 2. P. 117–120. (in Russia).
5. Barankov C.N., Khokhlova G.P., Verшинin S.N., Samarov A.V. Carbon sorbents produced from truck tires. Coke and Chemistry. 2015. V. 58. N 4. P. 150–152. DOI: 10.3103/S1068364X1504002X.
6. Perederii M.A., Tsodikov M.V., Malikov I.N., Kurakov Y.I. Carbon sorbents from waste crumb tires. Solid fuel chemistry. 2011. V. 45. N 2. P. 102–109. DOI: 10.3103/S0361521911020078.
7. Yue. Z., Economy J. Synthesis of highly mesoporous carbon pellets from carbon black and polymer binder be chemical activation. Microporous and mesoporous materials. 2006. N 96. P. 314–320. DOI: 10.1016/j.micromeso.2006.07.025.
8. Kim Y., Bae J., Park H., Suh J.-K., You Y.-W., Choi H. Adsorption dynamics of methyl violet onto granulated mesoporous carbon: Facile synthesis and adsorption kinetics. Water Research. 2016. N 101. P. 187–194. DOI: 10.1016/j.jes.2019.09.008.
9. Kugatov P.V. Use of porous carbon materials as carriers for catalysts. Bashkir chemical journal. 2011. V. 18. N 1. P. 98–105. (in Russia).
10. Alykov N.M., Abuova G.B., Menkeev O.A., Zui N.K., Lobanov S.V., Alykova A.E., Sakhnova V.A., Obedkova O.A. Adsorption of organic substances from water by the OBR-1 sorbent. Esstestvennye nauki. 2009. N 1. P. 11–17. (in Russia).
11. Alykov N.M., Lobanov S.V., Menkeev O.A., Nguen K.Z. Sorption of aromatic amines and oil from water using OBR-1

12. Новикова Ю.А., Корсаков В.Г. Влияние условий модифицирования на структуру и функциональный состав поверхности кембрийской глины. Журнал прикладной химии. 2003. Т. 76. Вып. 4. С. 556–560.
13. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1983. 511 с.
14. ГОСТ 17219-71. Угли активные. Метод определения суммарного объема пор по воде. Введ. 1973. М.: Издательство стандартов. 1988. 4 с.
15. Ганеев А.А., Зенкевич И.Г., Кварцова Л.А. Аналитическая химия. Методы разделения веществ и гибридные методы. СПб.: Лань. 2022. 332 с.
16. ГОСТ 12.4.160-90. Средства индивидуальной защиты органов дыхания фильтрующие. Метод определения времени защитного действия фильтрующе-поглощающих коробок по оксиду углерода. Введ. 1991-01.01. М.: Издательство стандартов. 2004. 8 с.
17. Бороноев М.П., Субботина Е.С., Курмаева А.А., Кардашева Ю.С., Максимов А.Л., Караханов Э.А. Наночастицы платины и палладия в модифицированных мезопористых фенолформальдегидных полимерах как катализаторы гидрирования. Нефтехимия. 2016. Т. 56. № 2. С. 128–139. DOI: 10.7868/S0028242116020052.
18. Коваленко Г.А., Чуенко Т.В., Перминова Л.В., Рудина Н.А. Синтез наноструктурированного углерода на Ni, нанесенном на мезопористый силикагель, и получение углеродсодержащих адсорбентов. Приготовление и исследование биокатализаторов с активностью липазы. Кинетика и катализ. 2016. Т. 57. № 3. С. 398–408. DOI: 10.7868/S0453881116030060.
19. Онищенко М.И., Тябликов И.А., Князева Е.Е., Чернышев В.В., Яценко А.В., Романовский Б.В. Модифицирование мезопористых силикатов MCM-41 и SBA-15 имидазольной ионной жидкостью. Журнал физической химии. Т. 87. № 1. С. 93 – 98. DOI: 10.7868/S0044453713010160.
20. Спиридонова Е.А., Ротко В.О., Самонин В.В., Подвязников М.Л. Влияние последовательности нанесения модифицирующих компонентов на защитные свойства химического поглотителя аммиака. Физикохимия поверхности и защите материалов. 2021. Т. 57. № 1. С. 50–56. DOI: 10.31857/S0044185621010186.
21. ГОСТ 12.1.005-88. Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны. Введ. 1988-01-01. М.: Стандартинформ. 2008. 56 с.
22. ГОСТ 12.4.122-83. Система безопасности труда. Коробки фильтрующе-поглощающие для промышленных противогазов. Технические условия. Введ. 1984-01-01. М.: Издательство стандартов. 2003. 8. С.
- sorbents. Geology, geography and global energy. 2011. N 1. P. 69–73. (in Russia).
12. Novikova Yu.A., Korsakov V.G. Structure and functional composition of the surface of cambrian clay as influenced by modification conditions. Journal of Applied Chemistry. 2003. V. 76. N 4. P. 536–540.
13. Keltsev N.V. Fundamentals of adsorption technology. M.: Chemistry, 1983. 511 p. (in Russia).
14. GOST 17219-71. The coals are active. Method for determining the total pore volume in water. VVD. 1973. M.: Publishing house of standards. 1988. 4 p.
15. Ganeev A.A., Zenkevich I.G., Kvarцова L.A. Analytical chemistry. Methods for the separation of substances and hybrid methods. St. Petersburg: Lan, 2022. 332 p. (in Russia).
16. GOST 12.4.160-90. Means of individual protection of respiratory organs filtering. Method for determining the time of the protective action of filter-absorbing boxes for carbon monoxide. Vedas. 1991-01.01. M.: Publishing house of standards. 2004. 8 p. (in Russia).
17. Boronev M.P., Subbotina E.S., Kurmaeva A.A., Kardasheva Y.S., Karakhanov E.A., Maksimov A.L. Platinum and palladium nanoparticles in modified mesoporous phenol – formaldehyde polymers as hydrogenation catalysts. Petroleum Chemistry. V. 56. N 2. P. 109–120. DOI: 0.1134/S0965544116020055.
18. Kovalenko G.A., Chuenko T.V., Perminova L.V., Rudina N.A. Synthesis nanostructured carbon on Ni catalysts supported on mesoporous silica, preparation of carbon-containing adsorbents, and preparation and study of lipase-active biocatalysts. Kinetics and catalysis. 2016. V. 57. N 3. P. 394–403. DOI: 10.1134/S002315841603006X.
19. Onishenko M.I., Tyablikov I.A., Knyazeva E.E., Chernyshev V.V., Yatsenko A.V., Romanovsky B.V. Modification of MCM-41 and SBA-15 mesoporous silicas by imidazolium liquids. Russian journal of physical chemistry. 2013 V. 87. N 1. P. 108–113. DOI: 10.1134/S0036024413010159.
20. Spiridonova E.A., Rotko V.O., Samonin V.V., Podvyaznikov M.L. The influence of the sequence of application of modifying components on the protective properties of a chemical ammonia absorber. Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2021. V. 57. N 1. P. 45-51. DOI: 10.1134/S2070205121010184.
21. GOST 12.1.005-88. Occupational safety standards system. General sanitary requirements for working zone air. Ved. 1989-01-01. M.: Standartinform. 2008. 56 p. (in Russia)
22. GOST 12.4.122-83. Occupational safety standards system. All service canisters for protective masks. Specification. Ved. 1984-01-01. M.: Publishing house of standards. 2003. 8 p. (in Russia).

Поступила в редакцию 29.08.2022

Принята к опубликованию 20.09.2022

Received 29.08.2022

Accepted 20.09.2022