

УДК 661.183.2

DOI 10.47813/nto.3.2022.6.259-265 EDN [RKQPIG](#)



Углеродный адсорбент как функциональный материал для решения экологической проблемы парниковых газов

А.Е. Меметова*, А.Д. Зеленин, Н.Р. Меметов, Р.А. Столяров

Тамбовский государственный технический университет, Советская ул., д.106/5, помещение 2, Тамбов, 392000, Россия

*E-mail: Anastasia.90k@mail.ru

Аннотация. Получены углеродные материалы из отработанной кофейной гущи с использованием химической активации, способные стать высокоэффективными адсорбентами парникового газа метана. Проведены исследования влияния условий процесса синтеза (массового соотношения активирующего агента к прекурзору) на развитие пористой структуры адсорбентов с использованием методов романовской спектроскопии, рентгенографического фазового анализа, инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье. Получены образцы с различной иерархией пор и различной удельной поверхностью, включая микропористые адсорбенты ($S_{\text{БЭТ}}$: 1131–2251 м²/г; $V_{\text{МИК}}/V_{\text{ПОР}}$: 100%) и микромезопористые адсорбенты ($S_{\text{БЭТ}}$: 2951–3304 м²/г; $V_{\text{МИК}}/V_{\text{ПОР}}$: 43–64 %; $V_{\text{МЕЗ}}/V_{\text{ПОР}}$: 36–57%). Полученные углеродные материалы обладают узким распределением пор по размерам до 5 нм. Проведено исследование адсорбции парникового газа метана в углеродных адсорбентах, полученных с помощью химической активации при различном соотношении гидроксида калия к прекурзору. Установлено, что наивысшая адсорбция метана, равная 18,6 ммоль/г при 100 бар и температуре 298 К достигается на образце, обладающий высокими значениями удельной поверхности по БЭТ и удельным объемом пор по DFT ($S_{\text{БЭТ}}$: 3304 м²/г; $V_{\text{ПОР}}$: 1,49 см³/г).

Ключевые слова: пористая структура, активация, парниковый газ, адсорбция, метан, углеродный адсорбент.

Carbon adsorbent as a functional material for solving the environmental problem of greenhouse gases

A.E. Memetova*, A.D. Zelenin, N.R. Memetov, R.A. Stolyarov

Tambov State Technical University, Sovetskaya st., 106/5, room 2, Tambov, 392000 Russia

*E-mail: Anastasia.90k@mail.ru

Abstract. Carbon materials have been obtained from spent coffee grounds using chemical activation, capable of becoming highly effective adsorbents for the greenhouse gas methane. The influence of the conditions of the synthesis process (the mass ratio of the activating agent to the precursor) on the development of the porous structure of adsorbents was studied using the methods of Romanov spectroscopy, X-ray phase analysis, and Fourier transform infrared spectroscopy. Samples with different pore hierarchies and different specific surface areas were obtained, including microporous adsorbents (S_{BET} : 1131–2251 м²/g; $V_{\text{MIK}}/V_{\text{PORE}}$: 100%) and micromesoporous adsorbents (S_{BET} : 2951–3304 м²/g; $V_{\text{MIK}}/V_{\text{PORE}}$: 43–64%; $V_{\text{MEZ}}/V_{\text{PORE}}$: 36–57%). The resulting carbon materials have a narrow pore size distribution up to 5 nm. A study was made of the adsorption of the greenhouse gas methane in carbon adsorbents obtained by chemical activation at various ratios of potassium hydroxide to the precursor. It was found that the highest adsorption of methane, equal to 18.6 mmol/g at 100 bar and a temperature of 298 K, is achieved on a sample with high BET specific surface area and DFT specific pore volume (S_{BET} : 3304 м²/g; V_{PORE} : 1,49 см³/g).

Keywords: porous structure, activation, greenhouse gas, adsorption, methane, carbon adsorbent.

1. Введение

Энергетика и ее технологии в последние годы выходят на передний план технического и социального прогресса. Однако, за последние пять десятилетий огромное количество парниковых газов, в частности, CH_4 попали в атмосферу в результате добычи, транспортировки и использования для отопления и производства электроэнергии ископаемых видов топлива (например, угля, нефти и природного газа), что резко ускорило глобальное потепление и изменение климата [1]. Одним из основных подходов для решения данной проблемы в энергетической промышленности является применение эффективных инновационных сорбентов парниковых газов.

Поиск недорогих высокопористых материалов был начат несколько десятилетий назад в качестве альтернативы дорогостоящему активированному углю, а на сегодня и графену, нанотрубкам, координированным полимерам (MOF, COF, POP и др) [2-4]. Подход «извлечение-производство-использование-свалка» крайне неэффективен с точки зрения использования материалов. Ведь отходы одного промышленного процесса могут служить исходным материалом для другого. Биомасса находится в свободном доступе и является возобновляемым ресурсом, который получен главным образом из промышленных и сельскохозяйственных твердых отходов, а также считается одним из наиболее предпочтительных вариантов для производства высокопористого биоугля. В последние годы отходы, образующиеся после варки кофе, в частности отработанная кофейная гуща, привлекли внимание исследователей, поскольку данный продукт рассматривается как инновационный прекурсор для получения высокопористых углеродных наноструктур, обладающих возможностью тонкой юстировки параметров пористой структуры и химии поверхности, из возобновляемых исходных материалов [5].

Очевидно, что максимальный эффект в адсорбции метана может быть достигнут лишь в результате исследования материала и влияния условий его синтеза.

Таким образом, крайне важным и актуальным является разработка методологии и реализация технологических приемов получения наноструктурированных углеродных материалов на основе биоуглей с заданными физико-химическими свойствами, специальных для технологий поглощения парниковых газов, в частности метана.

2. Постановка задачи (Цель исследования)

Целью работы является разработка и получение инновационного углеродного материала из отработанной кофейной гущи для создания высокоэффективного адсорбента парникового газа CH_4 .

3. Методы и материалы исследования

3.1. Углеродные материалы

Углеродные адсорбенты были синтезированы путем щелочной активации гидроксидом калия карбонизата, полученного из отходов кофе. В качестве прекурсора использовали отработанную кофейную гущу из домашних хозяйств. Активацию проводили в течение 1 ч при 750°C в атмосфере аргона, варьируя соотношение активирующий агент: карбонизированный прекурсор. После процесса активации полученные образцы промывали HCl , а затем дистиллированной водой до нейтрального pH.

Полученные адсорбенты были обозначены как 1AK, 2AK, 3AK и 4AK, что соответствует обработке активирующим агентом с отношениями гидроксид калия к карбонизированному прекурзору (КП) 1:1, 2:1, 3:1 и 4:1, соответственно.

3.2. Методы исследования

Текстурные свойства образцов определяли с помощью автоматического анализатора поверхности и пористости Autosorb-iQ (Quantachrome, США). Площадь поверхности БЭТ ($S_{\text{БЭТ}}$) определяли в соответствии с уравнением Брунауэра-Эммета-Теллера, а распределение пор по размерам (PSD) рассчитывали по теории функционала плотности (DFT). Спектроскопию комбинационного рассеяния света проводили на приборе DXR™ Raman Microscope («Thermo Scientific Instruments Group», Waltham, MA USA). Используемая длина волны возбуждающего лазера $\lambda = 532$ нм. Оценку структуры образцов осуществляли с помощью рентгеновского дифрактометра (ARL EQUINOX 1000 X-Ray Diffractometer). Химические свойства поверхности образцов исследовали с помощью инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье (JascoFT/IR 6700). Для приготовления образцов применяли метод прессования. Прессформу наполняли углеродным адсорбентом совместно с прозрачным для ИК-излучения бромидом калия в соотношении исследуемый материал/бромид калия – 1/300. Образец был просканирован

в диапазоне волновых чисел $4000\text{--}500\text{ см}^{-1}$ со спектральным разрешением 4 см^{-1} . Анализ адсорбционной способности образцов осуществляли с помощью анализатора сорбции газа под давлением iSorбHP производства Anton Paar с использованием метана чистотой 99.999%.

4. Полученные результаты

Результат исследования влияния условий активации, в частности расход активирующего агента, на пористую структуру образцов представлено на рисунке 1 и таблице 1.

Таблица 1. Параметры пористой структуры образцов для разного соотношения активирующего агента к карбонизированному прекурзору.

Образец	Параметры					
	$S_{\text{БЭТ}} (\text{м}^2/\text{Г})$	$V_{\text{ПОР}} (\text{см}^3 / \text{Г})$	$V_{\text{МИК}} (\text{см}^3/\text{Г})$	$V_{\text{МИК}} (\%)$	$V_{\text{МЕЗ}} (\text{см}^3 / \text{Г})$	$V_{\text{МЕЗ}} (\%)$
1АК	1131	0,42	0,42	100	-	0
2АК	2251	0,84	0,84	100	-	0
3АК	2952	1,24	0,79	64	0,45	36
4АК	3304	1,49	0,64	43	0,85	57

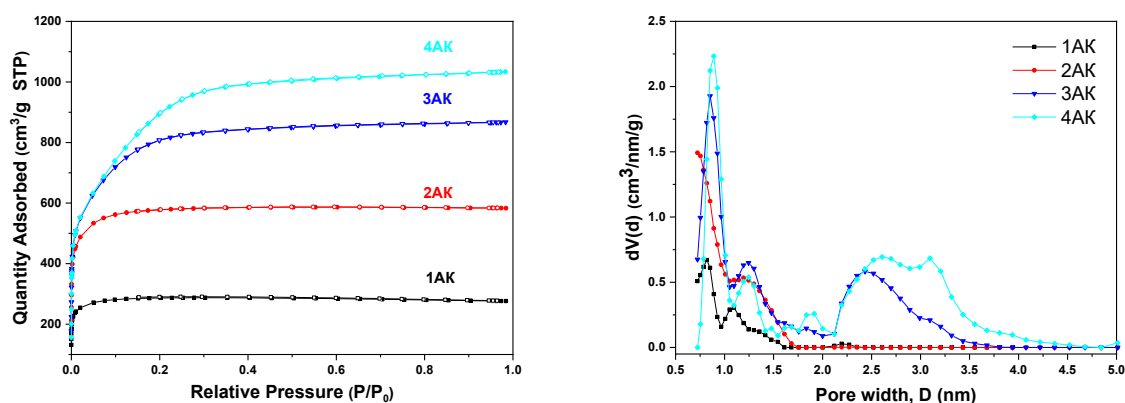


Рисунок 1. Изотермы адсорбции-десорбции азота а); Распределение пор по размерам б) полученное из расчетов методом DFT.

На рисунок 2 представлены спектры комбинационного рассеяния для полученных образцов. Пики, появившиеся около 1350 и 1600 см^{-1} , относятся к характерным для углерода полосам D (дефект) и G (графит) [6]. Отношение интенсивностей D/G (I_D / I_G) отражает степень дефектности образцов.

Метод рентгенофазового анализа был применен для изучения влияния условий активации, в частности расход активирующего агента, на структуру полученных образцов. Рентгенограммы полученных материалов показаны на рисунке 3.

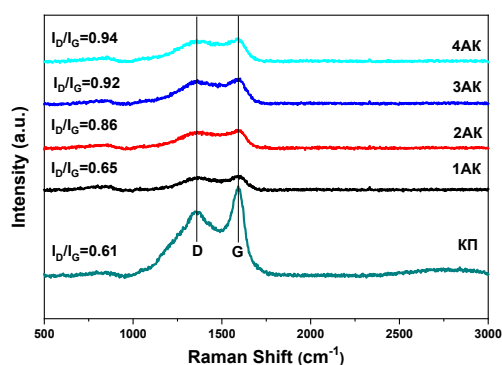


Рисунок 2. Спектры комбинационного рассеяния для КП и образцов с различным массовым соотношением активирующего агента к карбонизированному прекурсор.

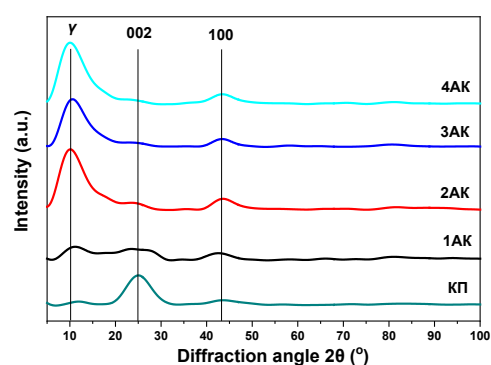


Рисунок 3. Рентгенограммы для КП и образцов с различным массовым соотношением активирующего агента к карбонизированному прекурсор.

На рисунке 4 показаны ИК-Фурье-спектры полученных образцов. На рисунке 5 представлены изотермы адсорбции парникового газа CH_4 на полученных образцах.

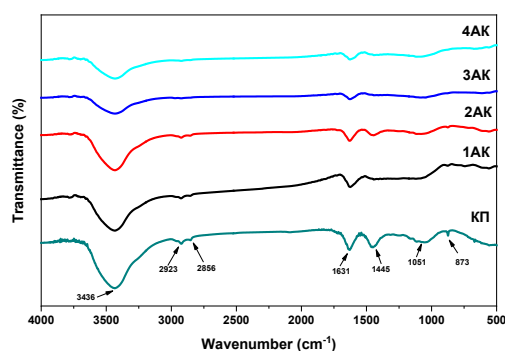


Рисунок 4. ИК-спектры для КП и образцов с различным массовым соотношением активирующего агента к карбонизированному прекурсор.

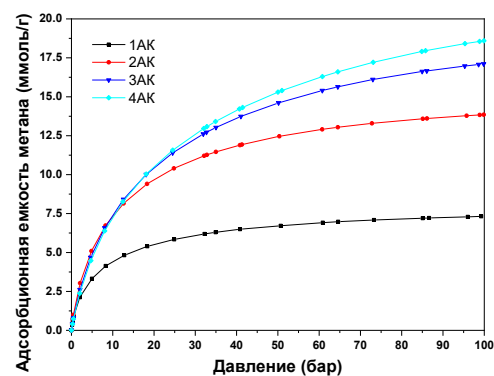


Рисунок 5. Адсорбция метана образцами с различным массовым соотношением активирующего агента к карбонизированному прекурсор.

Из рисунке 5 видно, что за счет увеличения соотношения активирующего агента к карбонизированному прекурсор от 1: 1 до 4:1 поглощение метана образцами

возрастало, что связано с заполнением микропор (область докритических давлений), а затем узких мезопор по механизму капиллярной конденсации (область близкая к давлению насыщенного пара). Таким образом, полученный углеродный материал (4АК) имеет хорошие перспективы для адсорбции парникового газа CH_4 .

5. Выводы

- Получены образцы инновационных углеродных материалов посредством метода химической активации при различном соотношении активирующего агента к карбонизированному прекурзору, с различной иерархией пор и различной удельной поверхностью, включая микропористые адсорбенты ($S_{\text{БЭТ}}$: 1131–2251 $\text{м}^2/\text{г}$; $V_{\text{МИК}}/V_{\text{ПОР}}$: 100%) и микромезопористые адсорбенты ($S_{\text{БЭТ}}$: 2951–3304 $\text{м}^2/\text{г}$; $V_{\text{МИК}}/V_{\text{ПОР}}$: 43–64 %; $V_{\text{МЕЗ}}/V_{\text{ПОР}}$: 36–57%).

Проведено исследование адсорбции парникового газа метана в углеродных адсорбентах. Установлено, что наивысшая адсорбция метана, равная 18,6 ммоль/г при 100 бар и температуре 298 К достигается на образце, обладающий высокими значениями удельной поверхности по БЭТ и удельным объемом пор по DFT ($S_{\text{БЭТ}}$: 3304 $\text{м}^2/\text{г}$; $V_{\text{ПОР}}$: 1,49 $\text{см}^3/\text{г}$).

Синтезированы углеродные материалы из отработанной кофейной гущи с использованием химической активации, способные стать высокоэффективными адсорбентами парникового газа метана.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке лаборатории инжиниринг материалов для систем транспортировки, распределения и использования энергии.

Список литературы

1. Prävālie, R. Nuclear energy: Between global electricity demand, worldwide decarbonisation imperativeness, and planetary environmental implications / R. Prävālie, G. Bando. // J. Environ. Manag. – 2018. – № 209. – P. 81–92.
2. Saha, D. Adsorption of CO_2 , CH_4 , N_2O , and N_2 on MOF-5, MOF-177, and Zeolite 5A. Environ / D. Saha, Z. Bao, F. Jia, S. Deng. // Sci. Technol. – 2010. – № 44. – P. 1820–1826.

3. Chang, M. A robust calcium-based microporous metal-organic framework for efficient CH₄/N₂ separation / M. Chang, J.H. Ren, Q.Y. Yang, D.H. Liu. // Chem. Eng. J. – 2021. – № 408. – 127294.
4. Zhang, Y. Ultra-high surface area and nitrogen-rich porous carbons prepared by a low-temperature activation method with superior gas selective adsorption and outstanding supercapacitance performance / Y. Zhang, L. Liu, P. Zhang, J. Wang, M. Xu, Q. Deng, Z.L. Zeng, S.G. Deng. // Chem. Eng. J. – 2019. – № 355. – P. 309-319.
5. Limousy, L. Gaseous products and particulate matter emissions of biomass residential boiler fired with spent coffee grounds pellets / L. Limousy, M. Jeguirim, P. Dutournié, N. Kraiem, M. Lajili, R. Said // Fuel. – 2013. – № 107. – P. 323-329,
6. Hu, B. Ultra-low charge transfer resistance carbons by one-pot hydrothermal method for glucose sensing / B. Hu, J.-T. Liu, C.-J. Chen, Z. Zhao, S.J. Chang, P.-L. Kang. // Sci. China Mater. – 2017. – № 60. –P. 1234-1244.