

ОТЧЕТ ПО ПРОЕКТ ЗА НАУЧНО И КАРИЕРНО РАЗВИТИЕ
НАЦИОНАЛНА ПРОГРАМА „МЛАДИ УЧЕНИ И ПОСТДОКТОРАНТИ“ II ЕТАП

**Тема: Опазване на околната среда на базата на въглеродни
материали и композити**

Участник: гл. асистент д-р Иванка Стойчева

/длъжност/степен, име фамилия/

Научен ръководител: доц. д-р Бойко Цинцарски

/длъжност/степен, име фамилия/

София, Януари, 2021г.

Въведение (включва анотация на представения проект, цели, работна програма, предвидени дейности - до 2 стр.)

Развитието на индустриализацията в световен мащаб води до замърсяване на подпочвените и повърхностни води, което се отразява и върху качеството и на питейните води. Според Директива 2000/60/ЕС (от 23 октомври 2000 г.) на Европейския съюз по отношение на стандартите за качество на питейната вода, във връзка с опазването на околната среда, има 33 потенциално опасни вещества, от които 20 са приоритетни замърсители във водите: тежки метали като кадмий, живак, арсен, олово и др., ароматни съединения, и т.н. [1].

За да се получи питейна вода с високо качество, Европейският съюз предлага да бъдат разработени подходящи методи за пречистване на води от приоритетни замърсители и потенциално опасни вещества.

Адсорбцията представлява сравнително достъпна и евтина технология за високоефективно пречистване на води, почти без странични продукти (когато адсорбцията се комбинира с високоефективни процеси на регенериране) [2].

Целта на настоящият проект е да се разработят методи за синтез на въглеродни адсорбенти с подходяща пореста текстура и химичен характер на повърхността, получени на основата на различни отпадни продукти (селскостопански продукти, полимерни материали, органични отпадъци), и да се определи тяхната ефективност при пречистване на води и въздух от индустриални и битови замърсители. Едни от най-широко използваните адсорбенти са различни въглеродни материали - въглеродна пяна, активен въглен, композити, графен и др. В настоящия проект ще бъдат разработени методи за синтез на някои от тях чрез термохимична обработка на суровината, пиролиз и активация с водна пара при температури 600-900⁰С в подходящ реактор. Получените адсорбенти ще бъдат охарактеризирани чрез ИЧ спектроскопия, рентгеноструктурен анализ, елементен анализ, термогравиметричен анализ, азотна физисорбция и др. [3,4]. Изследванията по проекта ще позволят да се определят оптималните характеристики на въглеродните адсорбенти, които съответстват на максимални адсорбционни капацитети по отношение на дадени замърсители. Ще бъдат намерени най-подходящите суровини, методи за модифициране на повърхността и условия на обработка, с цел получаване на високо ефективни въглеродни адсорбенти за отстраняване на следните замърсители: Мп, феноли, Рb, Нg, нафталин, танин, пестициди, багрила и продукти от тяхното разлагане [5,6].

Литература:

1. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/BG/TXT/PDF/?uri=CELEX:02000L0060-20141120&from=EN>
2. Bansal R., Goyal M., Activated Carbon Adsorption, 2005, CRC Press
3. Gergova, K., Petrov, N., Eser, S. Adsorption properties and microstructure of activated carbons produced from agricultural by-products by steam pyrolysis. Carbon 1994, 32, 693-702.
4. Savova, D., Apak, E., Ekin, E., Ferhat Yardim, M., Petrov N., Budinova, T., Razvigorova, M., Minkova, V., Biomass conversion to carbon adsorbents and gas. Biomass Bioen. 2001, 21, 133-142.
5. Budinova, T., Savova, D., Tsyntsarski, B., Ania, C. O., Cabal, B., Parra, J.-B., Petrov, N. Biomass waste-derived activated carbon for the removal of arsenic and manganese ions

from aqueous solution. Appl. Surf. Sci. 2009, 255, 4650-4657.

6. Asasian, N., Kaghazchi, T., Soleimani, M., Elimination of mercury by adsorption onto activated carbon prepared from the biomass material. J. Ind. Eng. Chem. 2012, 18, 283-89.

Работен план на изследователската работа:

1. Синтез на въглеродните адсорбенти. Термохимична обработка на суровините с киселини. Карбонизация и последваща активация на получените продукти.
2. Охарактеризиране на получените продукти с модерна апаратура: Елементен анализ, термогравиметричен анализ, азотна физисорбция и др.
3. Приложение на синтезираните материали като адсорбенти за пречистване на води от следните замърсители: Mn, феноли, Pb, Hg, нафталин, танин, пестициди, багрила и продукти от тяхното разлагане.
4. Разпространение на получените резултати в публикации в реномирани научни списания и в доклади в международни научни форуми.

Резултати и обсъждане (до 10 стр.)

Една от задачите на настоящия проект е разработване на нов метод за получаване на въглеродна пяна като много функционална разновидност на порестия въглерод. Интересът към нея е обусловен от някои нейни единствени по рода си свойства благодарение на които тя притежава много добри потенциални възможности като материал за приложение в топлинната техника, подсилващ материал и евтина алтернатива на въглеродните влакна за структурни композиционни материали. Уникалните и разнообразни свойства на въглеродната пяна се дължат на триизмерната графитоподобна микроструктура на лигаментите, които оформят мехурчета. Възможностите за приложение на въглеродната пяна с различни характеристики са големи, но по-основните от тях са: космическата техника – антенни системи, уреди на базата на композити, оптична апаратура, ракетни двигатели, термична защита; енергетика – електроди за батерии, горивни клетки, пръти за ядрените реактори; военна индустрия – свръхлеки бронирани жилетки, топлообменници, “невидими” боеприпаси; автомобилна индустрия – амортизъри, катализаторни конвертори; търговия – абразиви, антиакустични полета, филтри, противопожарна изолация, топлоизолация, сейфове; медицина – изкуствени протези и зъбни импланти. Освен това порестата структура на въглеродната пяна дава възможност за добра адсорбция на вълни от микровълновата област, което я прави материал с перспективни антирадарни свойства. Klett и др. получават въглеродна пяна със специфична топлопроводност 6 пъти по-висока от тази на Cu и 5 пъти по-висока от тази на Al – този материал има голям потенциал за приложение в процесорни радиатори и топлинни депа.

ПО Т.1 ОТ РАБОТНАТА ПРОГРАМА

1. Синтез на въглеродните адсорбенти. Термохимична обработка на суровините с киселини. Карбонизация и последваща активация на получените продукти.

Една от основните суровини за получаване на въглеродна пяна е каменовъгления пек. Промислените пекове притежават сравнително ниска температура на омекване, поради което в повечето случаи те трябва да се модифицират преди процеса на пенообразуване. Основният проблем е, че пластичните свойства на немодифицираните пекове по правило

не покриват изискванията за пенообразуване. Предварителната обработка се прави с цел да се предизвика протичането на полимеризационни и поликондензационни процеси в пека, които променят химичния състав и вискозитета му.

Прекурсорите, които използвахме в нашата работа, бяха получени чрез термоокислителна обработка със H_2SO_4 и HNO_3 на промишлен каменовъглен пек. Процедурата на модифициране е следната. Като прекурсор беше използвана смес от търговски каменовъглен пек с температура на омекване 72°C и фурфурал в различни съотношения (70,60,50,40 и 30 %). Фурфуралът е достъпно органично съединение, получено от различни отпадни селскостопански продукти. Фурфуралът е реактивоспособно вещество поради наличието на два кислородни атома и алдехидна група в молекулата. Химическият фурфурал участва в същите видове реакции като другите алдехиди и други ароматни съединения. В резултат на термична обработка в присъствието на силни киселини, кислородът от фурановият пръстен свързва протон и ароматността се разрушава, което води до фурфурална полимеризация. Наличието на фурфурал в сместа има за цел да подобри полимеризационните свойства на прекурсора и по този начин да улесни неговото втвърдяване.

Първи етап на синтеза:

Каменовъгленият пек се нагрява до 110°C - състояние на топене. Фурфуралът се нагрява до същата температура и се добавя към пека при непрекъснато разбъркване. Получената смес се обработва с концентрирана H_2SO_4 (98 тегл.%) или HNO_3 (63 тегл.%) (към смесите се добавя киселината при непрекъснато разбъркване) до пенообразуване и втвърдяване.

Получените проби са обозначени съответно: PS – проба обработена със сярна киселина, PN - проба обработена с азотна киселина.

Втори етап на синтеза:

Полученият твърд продукт се нагрява до 1000°C в покрит силициев тигел със скорост на нагряване $15^\circ\text{C}/\text{мин}$ в атмосфера на азот.

Получените карбонизати са обозначени съответно: CFS – проба обработена със сярна киселина, CFN - проба обработена с азотна киселина.

Получаване на активирана въглеродна пяна

Карбонизатите се подлагат на активация с водна пара при температура 800°C за 1ч, със скорост на нагряване $15^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Получените активирани проби са обозначени съответно: ACFS – активирана въглеродна пяна обработена със сярна киселина, ACFN – активирана въглеродна пяна обработена с азотна киселина

ПО Т.2 ОТ РАБОТНАТА ПРОГРАМА

2. Охарактеризиране на получените продукти с модерна апаратура: Елементен анализ, термогравиметричен анализ, азотна физисорбция и др.

Получените проби бяха охарактеризирани с Елементен анализ Vario Macro Cube (Elementar Analyzensysteme GmbH) за определяне на съдържанието на C, H, N, S. Съдържанието на кислорода е определено по разлика.

Елементен анализ на модифицираните пекове и получената въглеродна пяна, преди и след активация.

Образец	C (wt.%)	H (wt.%)	N (wt.%)	S (wt.%)	O (wt.%)	C/H
P	90.60	5.30	0.90	0.50	2.70	1.42
CFS	83.90	4.24	0.82	2.62	8.42	1.64
CFN	83.73	4.35	2.05	0.40	9.47	1.60
ACFS	97.60	0.60	0.60	0.80	0.40	13.55
ACFN	90.60	1.60	2.50	0.70	4.60	4.72

Текстурни параметри на пробите въглеродна пяна преди и след активация

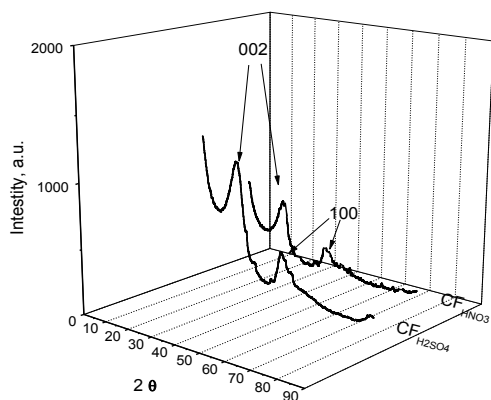
Образец	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	V_{TOTAL} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	V_{micro} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	V_{meso} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
CFN	22	0.020	0.010	0.010
CFS	12	0.014	0.012	0.003
ACFN	833	0.398	0.389	0.009
ACFS	520	0.192	0.167	0.025

Резултатите от елементния анализ показват, че обработките със сярна и азотна киселина водят съответно до нарастване на количество на сярата и азота в синтезирания продукт, поради включването на тези елементи в неговата структура. По-малкото съдържание на кислород в материала получен чрез обработката на прекурсора със сярна киселина се дължи на каталитичното влияние на сярната киселина върху поликондензационните процеси протичащи по време на синтетичната обработка при което част от кислорода се отделя с водата. Голямата разлика в съотношението C/H при активираните продукти е индикация за съдържанието на по-кондензирани ароматни структури при ACFS. Резултатите показват разликата в протичащите химични процеси при синтеза и активацията на продуктите получени чрез използване на обработката с двете киселини.

След активация с водна пара, отварянето на въглеродната матрица за образуване на пореста структура е очевидно и при двата материала, а активираните образци въглеродна пяна пени показват отворена структура от взаимно свързани пори с микро / мезопореста мрежа. Характеристиката на текстурата показва важни разлики в зависимост от вида на киселината, използвана за модифициране на състава на първоначалния пек, което е индикация за значителното влияние на прекурсорния състав върху крайната структура и свойствата на получените пяни. Процесът на активиране протича в много по-голяма степен, когато се използва азотна киселина. Това вероятно е резултат от синтез на въглеродна пяна с по-плътна структура в резултат на обработката на прекурсора със сярна киселина – в случая се получава по-трудно поддаващ се на физична активация материал. Трябва също така да се подчертае краткото време за активиране (около 60 минути), в сравнение с продължителността на процесите, обикновено използвани при промишленото производство на активните въгли. Въпреки това, получената пяна показва относително висока повърхност от $833 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ и порест обем от $0.40 \text{ cm}^3 \text{g}^{-1}$. В литературата има данни за подобни високи стойности на специфичната повърхност при образци въглеродна пяна, е получена след химическо активиране на въглеродна пяна,

използвайки високо съотношение на активирания агент.

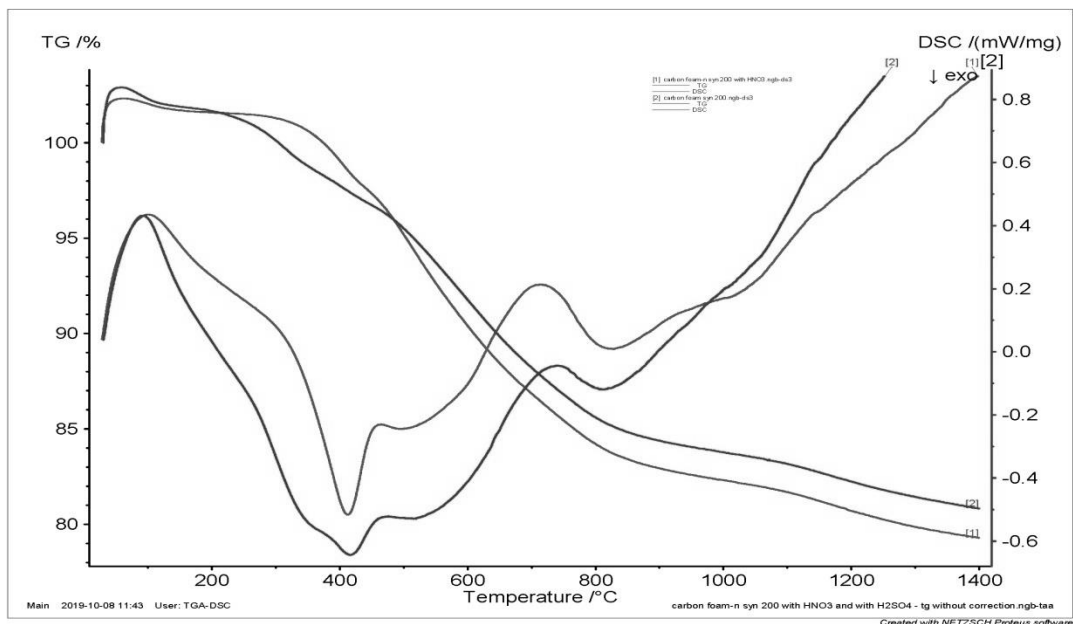
Рентгеноструктурният анализ (Bruker D8 Advance diffractometer with CuK α radiation) бе използван за определяне на структурните трансформации на необработените и активирани образци въглеродна пяна (вж. рентгенограмите). Получените резултати показват, че структурата на получената въглеродна пяна зависи силно от химичния състав на прекурсора и метода на синтез.



Рентгеноструктурен анализ на получената въглеродна пяна

В рентгенограмата на CFS се детектира силно интензивен тесен пик (002), който отговаря на междуплоскостното разстояние в решетката на въглерода – това е ясна индикация за сравнително високата степен на графитизация и за наличие на добре подредена структура – за разлика от образца, получен от пек модифициран с азотна киселина. Обработката със сярна киселина способства за протичане на поликондензационни реакции по време на процеса на пенообразуване, което води до реорганизация на графитния скелет на въглерода, свързано с достигане на по-подредена структура (чрез трансформация на молекулите на ароматните съединения), която както беше отбелязано по-горе, трудно се поддава на активация с водна пара и трудно формира нови пори. След активация на образците въглеродна пяна във всички случаи се получава по-неподредена структура, което съответства на леко разширяване на пиковете 002 (при $2\theta = 24^\circ$) и 100 (при $2\theta = 44^\circ$) в рентгенограмите.

Термогравиметричен анализ- ДТГ



ДТГ и ДТА анализ на пробите въглеродна пяна, получени с HNO_3 (крива 1) и H_2SO_4 (крива 2).

Резултатите от ДТГ и ДТА изследванията показват, че компонентите на пека, модифициран със H_2SO_4 , дестилират и се разлагат по-бързо в хода на процесите на карбонизация. От друга страна загубата на маса при пека, модифициран с HNO_3 , е в по-тесен температурен интервал и е при по-висока температура.

Бе установено, че полимеризационните и кондензационните реакции доминират за сметка на деполимеризацията и процесите на разкъсване на въглеродната верига, и съответно процеса на пенообразуване при пека, модифициран със H_2SO_4 , се осъществява при по-високи температури, в сравнение с пека, модифициран с HNO_3 .

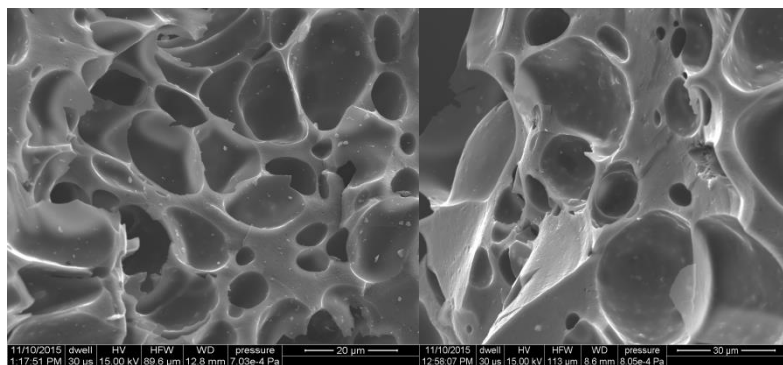
ДТА и ДТГ изследванията бяха проведени с апарат Simultaneous Thermal Analyzer –STA 449 F3 (Netzsch).

Резултатите от ДТГ и ДТА бяха използвани за определяне на оптималните условия за процеса на пенообразуване, както и за определяне на температурата на допълнителна термообработка (350°C) на пековете с цел предварително отстраняване на по-леките фракции. Крайната температура на термообработка бе избрана достатъчно висока (580°C в края на термохимичния ефект) – това осигурява протичане докрай на полимеризационните и поликондензационните процеси.

Загубата на маса (под формата на отделящи се летливи компоненти) при този процес определя количеството на пенообразуващия агент, който генерира мехурчета (макропори). Следователно размера на макропорите на въглеродната пяна може да се контролира, като се контролира количеството на отделените летливи компоненти.

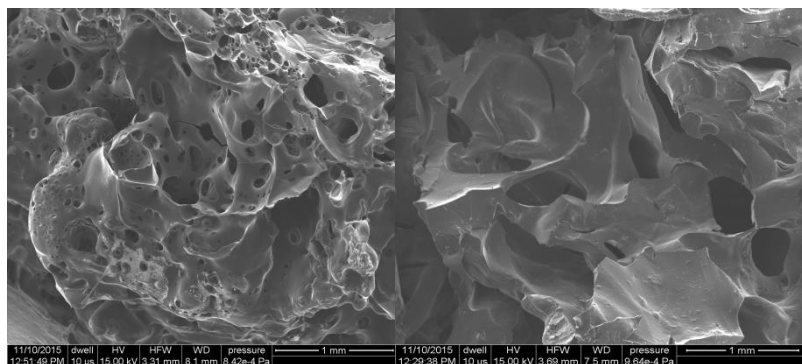
Сканираща електронна микроскопия (СЕМ)

За СЕМ бе използван електронен микроскоп FEI Quanta 250 FEG



1

3



2

4

Електронно-микроскопски снимки на проби въглеродна пяна получени от смес от каменовъглен пек и фурфурол (4:6), модифицирани с HNO_3 (1 и 2) и H_2SO_4 (3 и 4).



А

В

Фотографски снимки на пробите въглеродна пяна. (А) – след обработката със H_2SO_4 и (В) след обработката с HNO_3 .

Електронно-микроскопските снимки показват, че получените от нас образци въглеродна пяна се отличават с добре обособена пореста структура. Преобладават макропори с различна нерегулярна форма, детектират се също мезопори и микропори. Размерите на порите са в широк диапазон, от $<1\text{ }\mu\text{m}$ до няколко μm .

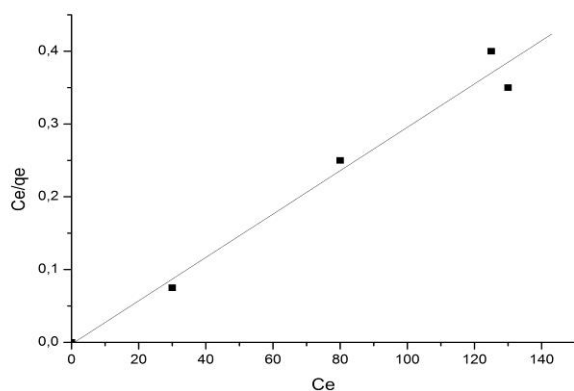
Резултатите от СЕМ показват, че въглеродната пяна от пек модифициран с HNO_3 се характеризира със сравнително еднакви макропори с размер $200\text{--}250\text{ }\mu\text{m}$, докато при въглеродната пяна от пек модифициран със H_2SO_4 се детектират отворени макропори с размер $300\text{--}350\text{ }\mu\text{m}$. На електронно-микроскопските снимки ясно се забелязват микропукнатини, характерни за висококачествена въглеродна пяна. Тези микропукнатини се образуват основно между графитните слоеве, успоредни на стените на макропорите, особено в пространството между макропорите. Не се забелязват големи пукнатини върху стените на макропорите на получените от нас образци въглеродна пяна. И при двата образца се забелязват неголеми анизотропни области, като общата им площ при CFN е по-голяма, отколкото при CFS.

Това вероятно се дължи на по-ниското съдържание в обработения с азотна киселина пек-прекурсор на неразтворими в хиолин фракции. Резултатите показват, че вида на модификацията на пека влияе на структурата и свойствата на въглеродната пяна.

ПО Т.3 ОТ РАБОТНАТА ПРОГРАМА

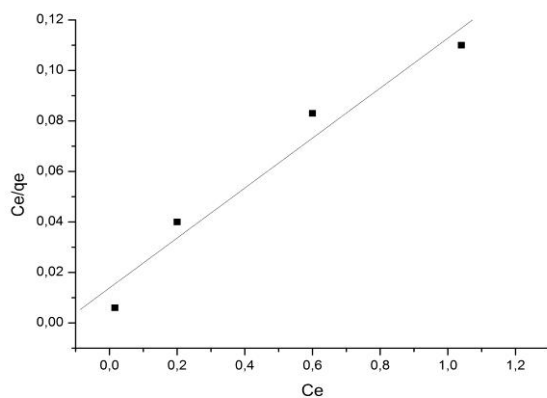
1. Приложение на синтезираните материали като адсорбенти за пречистване на водите следните замърсители: *Mn*, феноли, *Pb*, *Hg*, нафталин, танин, пестициди, багрила и продукти от тяхното разлагане.

Получените въглеродни пени бяха изследвани за адсорбция на следните замърсители от воден разтвор:



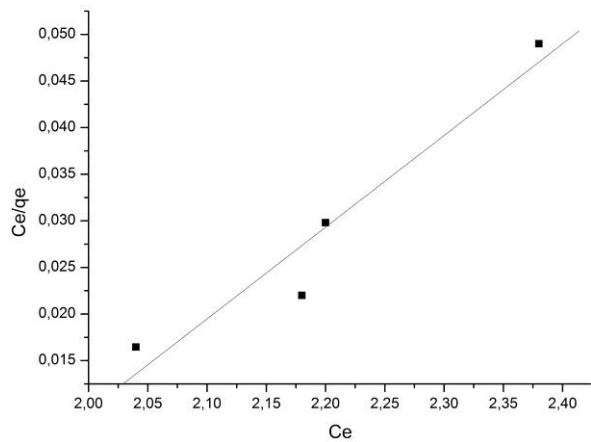
Лангмюирова изотерма на адсорбция на танин

Изследвана е адсорбционната способност на въглеродна пяна спрямо танин във воден разтвор. Установен е адсорбционния й капацитет спрямо танина **$Q_0 = 256\text{ mg/g}$**



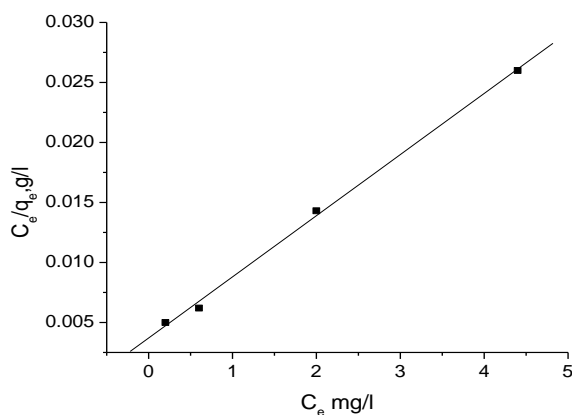
Лангмюирова изотерма на адсорбция на нафталин

Изследвана е адсорбционната способност на въглеродна пяна спрямо нафталин във воден разтвор. Установен е адсорбционния ѝ капацитет спрямо нафталина **$Q_0 = 102 \text{ mg/g}$**



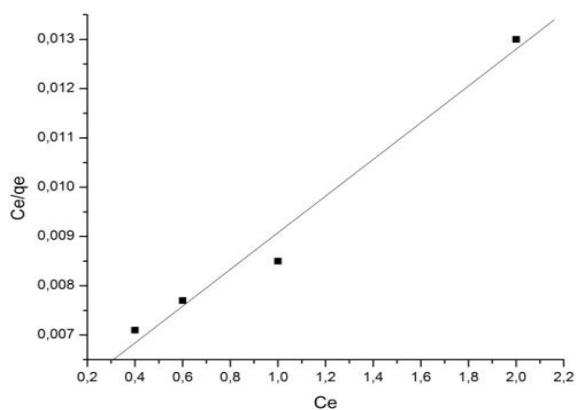
Лангмюирова изотерма на адсорбция на фенол

Изследвана е адсорбционната способност на въглеродна пяна спрямо фенол във воден разтвор. Установен е адсорбционния ѝ капацитет спрямо фенола **$Q_0 = 150 \text{ mg/g}$**



Лангмюирова изотерма на адсорбция на живачни йони Hg^+

Изследвана е адсорбционната способност на въглеродна пяна спрямо фенол във воден разтвор. Установен е адсорбционния й капацитет спрямо живачните йони **$Q_0 = 196 \text{ mg/g}$** .



Лангмюирова изотерма на адсорбция на метилоранж

Изследвана е адсорбционната способност на въглеродна пяна спрямо фенол във воден разтвор. Установен е адсорбционния й капацитет спрямо метилоранж **$Q_0 = 221 \text{ mg/g}$**

Получените резултати са представени в 2 бр публикации и 3 презентации на научни форуми.

Изводи/Обобщение

Бяха получени образци въглеродна пяна с добре регулирани текстурни характеристики, използвайки пенообразователен процес при ниско налягане, от пекове модифицирани с минерални киселини. Химичното модифициране трябва да се проведе много прецизно, тъй като това силно влияе върху химичия състав, морфологията, структурата и реативоспособността на получената въглеродна пяна. Нашите резултати показаха, че модифицирането на пека-прекурсор със сярна киселина благоприятства формирането на въглеродна пяна с плътна и подредена структура, докато използването на азотна киселина води до внасяне на хетероатоми във въглеродния скелет. Тези различия играят съществена роля върху формирането на пори по време на активацията с

водна пара. От пек модифициран с азотна киселина се получава въглеродна пяна с добра реактивоспособност спрямо активация с водна пара, докато обработката на пека със сярна киселина води до формиране на въглеродна пяна с по-плътна въглеродна структура, трудно податлива на физическа активация. В резултат на това получените порести параметри (специфична повърхност, обем на порите) на активираната въглеродна пяна от пек модифициран с азотна киселина са около два пъти по-високи в сравнение с активираната въглеродна пяна от пек модифициран със сярна киселина.

Порестите характеристики, високата механична якост и химическата устойчивост на получените образци дават възможност за намирането на нови перспективни области на приложение на въглеродната пяна, например за адсорбция на различни замърсители от питейни води. Получената въглеродна пяна има добри адсорбционни свойства и намира добро приложение като адсорбент на замърсители във водата.

В резултат на проведените изследвания беше разработен метод за получаване на въглеродна пяна с подредена пореста структура и голяма механична якост, като при изготвянето ѝ се избягва използването на налягане и допълнителна стабилизационна обработка. Този значително опростен метод се отличава от известните до сега, тъй като намалява съществено разхода на енергия при производството на въглеродната пяна. Също така това доведе и до значително намаляване на необходимите апарати и скъпо струващи материали за тяхното производство. Следователно този метод направи процеса на синтез много по-икономически изгоден

Публикации (излезли или подадени за печат публикации, в които изрично е изказана благодарност към Програмата) и участия на научни форуми

1. Stoycheva, I., Tsyntsarski, B., Vasileva, M., Petrova, B., Georgiev, G., Budinova, T., Szeluga, U., Pusz, S., Kosateva, A., Petrov, N. New method for synthesis of carbon foam on the base of mixture of coal tar pitch and furfural without using pressure and stabilization treatment. *Diamond and Related Materials*, 109, Elsevier, 2020, ISSN:0925-9635, DOI:10.1016/j.diamond.2020.108066, 1-8. SJR (Scopus):0.5, JCR-IF (Web of Science):2.65 **Q2**

2. Stoycheva I., Tsyntsarski B., Petrova B., Georgiev G., Szeluga U., Pusz S. Activated carbon foam, synthesized by novel method without pressure and stabilization step, for removal of pollutants from water, *Bulgarian chemical communication* 2021, in press

Участия на научни форуми:

1. Stoycheva, I., Tsyntsarski, B., Petrova, B., Georgiev, G., Szeluga, U., Pusz, S.. SYNTHESIS OF CARBON FOAM ON THE BASE OF MIXTURE OF COAL TAR PITCH AND FURFURAL WITHOUT USING PRESSURE AND STABILIZATION TREATMENT (Постер) - [06.10.2020], Conference Ecological Products for Health, Велинград 04-08.10.2020

2. Stoycheva, I., Georgiev, G., Tsyntsarski, B., Petrova, B., Budinova, T., Petrov, N., Szeluga, U., Pusz, S.. Removal of Naphthalene by Carbon Foam (Постер) - [30.10.2020], The International Symposium "Priorities of chemistry for a sustainable development", Букурещ, Румъния, 28-30.10.2020

3. Stoycheva, I., Georgiev, G., Tsyntsarski, B., Petrova, B.. Разработване на нов метод за синтез на въглеродна пяна получена без използване на налягане и стабилизираща обработка (Постер) - [18.11.2020], Юбилейна научна сесия, посветена на Акад. Г. Близнаков, София, България, 18.11.2020

Дата: 03.02.2021 г.

Изготвил: 

/гл. ас., д-р И. Стойчева/

Научен ръководител: 

/доц. д-р Бойко Цинцарски/