

АННОТАЦИЯ

на диссертационную работу на соискание степени доктора философии (PhD)
по специальности 6D074000 – «Наноматериалы и нанотехнологии»

ЖУМАГАЛИЕВОЙ АСЕМ НУРБЕРГЕНОВНЫ

Получение и тестирование нанокompозитов на основе карбонизированной рисовой шелухи для улавливания диоксида углерода

Общая характеристика работы. Диссертация посвящена получению и тестированию нанокompозитов на основе углерода и наночастиц оксида железа, для адсорбции диоксида углерода в условиях дожигания дымовых газов. В этой работе для получения новых данных об адсорбции CO_2 нанокompозиты системы $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-C}$ тестировались на лабораторном статическом микрореакторе в условиях дымовых газов после сжигания.

В качестве углеродной матрицы использовалась карбонизированная биомасса (рисовая шелуха, RH) и технический углерод (CB). Также исследовали влияние выщелачивания основанием на карбонизированную рисовую шелуху (cRH).

Актуальность темы исследования. Выбросы CO_2 являются основным фактором, влияющим на глобальное потепление. Для сокращения выбросов парниковых газов было предложено и во многих случаях реализовано использование технологий улавливания газа в точечных источниках загрязнения, таких как угольные электростанции и другие источники электроэнергии, крупные промышленные объекты и т. д. Разработанная ранее технология улавливания и хранения углерода (УХУ) может осуществляться с помощью трех основных подходов: улавливание после сжигания, до сжигания и с сжиганием обогащенного кислородом топлива. Улавливание CO_2 после сжигания на твердых сорбентах является одной из выгодных стратегий. Эффективность этого процесса в первую очередь обусловлена экономической стороной, поскольку метод не требует значительных изменений в технологиях процесса сжигания, используемых в настоящее время. Использование твердых сорбентов дает значительные преимущества по сравнению с другими методами разделения, поскольку они обеспечивают большую производительность, селективность, простоту обращения и снижение энергии для регенерации.

Характеристики твердых сорбентов по отношению к адсорбции CO_2 часто исследуются при высоких давлениях. Известно, что материалы с большой способностью поглощать CO_2 при высоком давлении часто не работают хорошо при низком давлении, и, в частности, было установлено, что при низком давлении, как и в условиях после сжигания (1 бар и 10–15% CO_2 по объему) на поглощение CO_2 в первую очередь влияют химические функциональные группы поверхности сорбента и конкретные параметры пор.

Материалы с химически активной поверхностью могут найти широкое применение в адсорбционных технологиях. Недавние исследования адсорбции CO_2 на недорогих гидроксидированных поверхностях оксидов металлов указывают на возможное использование их в качестве сорбентов. Магнетит (Fe_3O_4), дешевый оксид металлического железа, биосовместимый и нетоксичный для человеческого организма, применялся в различных областях, а в последнее время также используется для сорбции газов. Магнетит, как и другие оксиды металлов, имеет активные центры на поверхности, которые могут взаимодействовать с газообразными молекулами. Проблема предрасположенности к процессу агломерации частиц Fe_3O_4 преодолевается при использовании углеродистой матрицы.

В данной работе сРН использовался в качестве углеродной матрицы, служащей как основа для приготовления композиционных материалов, содержащих активные по отношению к CO_2 частицы оксида железа. Этот материал имеет большой потенциал для технологических применений, так как он может быть преобразован в сорбент с помощью различных процессов термохимического соосаждения. Немаловажным преимуществом сРН является повсеместная доступность сырья, что также повышает экономическую эффективность композитов на его основе.

Немногочисленные работы, приводимые в литературе и посвященные разработке композитных материалов на основе рисовой шелухи, направлены на разработку сорбентов для очистки воды и других жидкостей. К тому же, методы разработки сорбентов, предлагаемые в этих работах, усложнены технологически. И наконец, физико-химические процессы сорбции сРН, протекающие в газовой среде, изучены мало и нуждаются в значительной доработке.

Таким образом, для выяснения эффективности сорбции CO_2 наноструктурированными композитами системы $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-C}$ необходимо систематическое исследование их структуры и свойств.

Цель работы. Получение наноструктурированных композитов на основе углерода, содержащих частицы оксида железа, структурная и морфологическая характеристика полученных материалов и тестирование адсорбционных свойств по отношению к улавливанию CO_2 после сжигания.

Для достижения цели необходимо решить следующие задачи:

- Изучить структурные характеристики карбонизированной рисовой шелухи, используемой в качестве углеродистой матрицы в нанокompозитах;
- Синтезировать композиционные материалы на основе карбонизированной рисовой шелухи, покрытой частицами магнетита (сРН-FMs), наночастицами магнетита (сРН-nFM) и композиты на основе углеродной сажи, покрытой наночастицами магнетита (CB-nFM);
- Оценить оптимальные параметры щелочной обработки сРН для исследования зависимости адсорбционной способности по CO_2 от морфологических и структурных характеристик;

– Тестировать сорбционные характеристики полученных материалов на лабораторном микрореакторе с неподвижным слоем в условиях после сжигания;

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Карбонизированная рисовая шелуха характеризуется высоким поглощением CO_2 до 11.26 мг/г при улавливании дымовых газов после сжигания. Сорбционная способность сРН существенно увеличивается до 29.2 мг/г при выщелачивании с увеличением концентрации основания NH_4OH до 28% в водном растворе.

2. Сорбционную способность можно эффективно повысить до 15.6 мг/г в композитном материале на основе сРН и пФМ в соотношении 67:33 соосажденного с ТМАОН, что превышает отдельные показатели компонентов на 38 % и 13 % соответственно. Данный эффект обусловлен предотвращением агломерации частиц оксида железа, увеличением объема микропор до $3.81 \cdot 10^{-2} \text{ см}^3/\text{г}$ и хорошим синергизмом между хемосорбцией наночастиц оксида железа и физической адсорбцией углерода в сРН.

3. В сРН существенное увеличение содержание углерода до 80 % и удельной поверхности до 431 $\text{м}^2/\text{г}$. происходит при обработке сРН раствором NaOH . Это способствует усилению физической сорбции и повышению сорбционной способности CO_2 до 21.9 мг/г.

4. Сорбционная емкость сРН обработанной NH_4OH за счет протекания хемосорбции повышается до 29.2 мг/г. Данный эффект увеличил время насыщения сорбента до 25с при частичном удалении кремнезема.

Объект исследования – нанокompозитный материал, синтезированный химическим методом соосаждения углеродной основы и оксида железа.

Предмет исследований – исследование структуры и физико-химических свойств нанокompозитных материалов на основе карбонизированной рисовой шелухи и изучение влияния параметров синтеза материала на характеристики адсорбции CO_2 .

Методы исследования. Для достижения поставленных целей и решения вышеуказанных задач были использованы следующие инструментальные методы для структурной характеристики полученных материалов: элементный анализ (EA), термогравиметрический анализ (TGA), инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье (FTIR), масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS), анализ методом Брунауэр-Эммет-Теллер (BET), сканирующая электронная спектроскопия (SEM), энергодисперсионный анализ (EDAX), дифракция рентгеновских лучей (XRD), атомно-силовая микроскопия (AFM). Для оценки адсорбционной способности материалов использовался лабораторный микрореактор с неподвижным слоем.

Научная новизна исследования заключается в том, что впервые наноструктурированные композиционные материалы на основе сРН, модифицированные оксидом железа, полученные методом соосаждения, исследованы в типичных условиях после сжигания дымовых газов для определения адсорбционной способности по отношению к CO_2 .

1. Наноструктурированные композитные материалы были синтезированы путем покрытия сРН частицами магнетита (сРН-FMs) и наночастицами магнетита (сРН-nFM) и исследована их адсорбционная способность CO_2 в типичных условиях (1 атм, 3-15% об.) дымовых газов после сжигания;

2. Проведено систематическое исследование влияния различных щелочных обработок на удаление неорганических компонентов сРН, а также оценены характеристики улавливания CO_2 ; достигнута максимальная адсорбционная способность до 29.2 мг/г для сРН обработанного NH_4OH ;

3. Установлено влияние содержания частиц магнетита в композитах из карбонизированной рисовой шелухи на адсорбционную способность по CO_2 . Было обнаружено, что увеличение сорбционной способности CO_2 связано с определенным присутствием в композитах как микро, так и мезопор.

4. Было выявлено, что механизм сорбции улавливания CO_2 в полученных композитах является промежуточным между чистой хемосорбцией и физической адсорбцией.

Теоретическая значимость. Теоретическая значимость исследования заключается в определении оптимальных параметров для производства обработанных щелочами сорбентов сРН и композиционных материалов на основе сРН используемых для улавливания CO_2 , подходящими для практического применения в условиях после сжигания.

Установлено оптимальное массовое соотношение сРН и наноразмерного магнетита для получения синергетического эффекта между двумя компонентами с целью достижения лучшего поглощения CO_2 . Полученные результаты обсуждались учитывая влияние удельной поверхности, распределения пор по размерам и других структурных характеристик, влияющих на адсорбцию CO_2 твердым сорбентом.

Практическая значимость. Практическое значение заключается в том, что разработанные композиционные материалы на основе карбонизированной рисовой шелухи имеют перспективу использования в практических приложениях в качестве адсорбента для технологии улавливания и хранения углекислого газа в качестве недорогих твердых сорбентов в условиях после сжигания. Более того, производство дешевых твердых сорбентов CO_2 , таких как на основе сРН, предоставляет обнадеживающую возможность решить экологические проблемы, связанные с утилизацией рисовой шелухи, поскольку это очень распространенные и доступные сельскохозяйственные отходы.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих международных и региональных научно-технических конференциях: XXXIX заседание Итальянской секции Института горения, Неаполь, Италия, 2016; Международная конференция по прикладной механике, машиностроению и материаловедению, Сямэнь, Китай, 2016; Совместный IX Международный симпозиум «Физика и химия углеродных материалов / Наноинженерия» и Международная конференция «Наноэнергетические материалы и

наноэнергетика», Алматы, Казахстан, 2016; Международная научно-практическая конференция «Современные проблемы биотехнологии: от лабораторных исследований к производству», Алматы, Казахстан, 2016; III Международные Фарабиевские чтения, Алматы, Казахстан, 2016; I конференция студентов и молодых ученых «Химическая физика и наноматериалы», Алматы, Казахстан, 2016; V Международный студенческий форум «Зеленый мост через поколения», Алматы, Казахстан, 2016; II конференция студентов и молодых ученых «Химическая физика и наноматериалы», Алматы, Казахстан, 2017; Десятый симпозиум по горению в Средиземноморье, Неаполь, Италия, 2017; X Международный симпозиум «Физика и химия углеродных и наноэнергетических материалов» Алматы, Казахстан, 2018.

Часть экспериментальных работ была проведена в Институте исследований горения при Неаполитанском Университете Фридриха II, Неаполь, Италия, под наблюдением и при поддержке иностранного научного консультанта.

Личный вклад автора заключается в выполнении экспериментальных работ, посвященных синтезу и характеристике материалов объекта диссертационной работы; интерпретации и обсуждении результатов; подготовке статей, тезисов и отчетов. Цели и задачи, планирование экспериментальных работ, интерпретация результатов и общие положения защиты обсуждались с обоими научными консультантами.

Публикации. Результаты выполненной работы отражены в 12 научных трудах, в том числе: 1 из которых внесена в базу данных Scopus (опубликована в журнале Combustion Science and Technology с импакт-фактором 1.73), 1 патент на полезную модель, 3 статьи опубликованы в журналах, рекомендованных Комитетом по контролю в сфере образования и науки Министерства образования и науки Республики Казахстан и 7 тезисов в трудах международных и региональных конференций.

Объем и структура работы. Диссертационная работа изложена на 106 страницах печатного текста, включает 62 рисунков и 26 таблиц. Работа состоит из введения, трех разделов, заключения, списка использованных источников из 163 наименований и 1 приложения.