

И.С. Гришин, Н.Н. Смирнов
Ивановский государственный химико-технологический университет,
Иваново, Россия;
Д.Н. Смирнова
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия

МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ПОРИСТЫХ КРЕМНИЙОКСИУГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИТОВ ДЛЯ УДАЛЕНИЯ CO₂

Диоксид углерода является парниковым газом, выбросы которого вносят значительный вклад в глобальное потепление, приводящее к изменению климата. К основным источникам выбросов CO₂ относят электростанции, работающие на ископаемом топливе, а также нефтегазовые, химические и металлургические предприятия. В связи с ростом спроса на энергию снижение уровня выбросов углекислого газа является актуальной задачей [1].

Для удаления CO₂ могут быть использованы абсорбция, адсорбция, мембранные и криогенные технологии [2]. В настоящее время в промышленности активно применяется абсорбция углекислого газа различными аминами и раствором поташа. Однако этот способ имеет ряд существенных недостатков: высокие энергетические затраты на регенерацию абсорбента, коррозия оборудования и потери абсорбента вследствие химической или термической деградации, особенно в случае использования аминов. По этой причине ведется активное изучение возможности применения других методов для поглощения двуокиси углерода.

Перспективной технологией для улавливания CO₂ является адсорбция. Этот метод обладает высоким потенциалом в связи с высокой энергетической эффективностью вкуче с относительно невысокими затратами на оборудование. Кроме того, в сравнении с абсорбцией углекислого газа аминами не происходит выделение токсичных и коррозионноактивных соединений. Установлено, что на эффективность адсорбции как метода улавливания CO₂ оказывает влияние ряд ключевых факторов: выбор адсорбента, способ его регенерации, а также конфигурация адсорбера. К выбору адсорбента предъявляются особые требования, среди которых селективность и адсорбционная емкость по отношению к CO₂, скорость адсорбции/десорбции и т.д. Так, для поглощения CO₂ могут применяться активированные угли, цеолиты, диоксид кремния, модифицированный аминами, металлоорганические комплексы [3]. В современных установках короткоциклового адсорб-

ции уже применяются активированные угли и цеолиты, производимые в промышленных масштабах. Тем не менее, эти адсорбенты восприимчивы к водяным парам и другим примесям, содержащимся в очищаемой газовой смеси, что приводит к снижению адсорбционной емкости по отношению к CO_2 [4]. В связи с этим разрабатываются новые адсорбционные системы, которые имеют специфическую пористую структуру и химию поверхности, обеспечивающие эффективное удаление диоксида углерода даже в присутствии примесей.

Новым классом адсорбентов для улавливания CO_2 могут стать кремнийоксиглеродные композиты (SiOC). Эти материалы, основным компонентом которых являются оксикариды кремния, представляют собой продукты внедрения углерода в сетевую структуру силикатов. В этой сетевой структуре атомы кремния тетраэдрически связаны с атомами кислорода и углерода, формируя тем самым трехмерные ковалентные структуры с общей формулой $\text{SiO}_x\text{C}_{4-x}$, где x может принимать значения от 1 до 4. В соответствии с этой формулой в структуре кремнийоксиглеродных композитов могут присутствовать SiO_4 , SiO_3C , SiO_2C_2 , SiO_3C и SiC_4 . Так как лишь часть атомов углерода связана в указанных структурных единицах, присутствует также фаза сегрегированного sp^2 -гибридизированного углерода, который диспергирован в матрице SiOC. Благодаря такой структуре кремнийоксиглеродные композиты обладают повышенной механической прочностью, термической и химической устойчивостью. Кроме того, такие материалы могут иметь развитую пористую структуру [5].

Таким образом, целью данной работы являлось исследование адсорбционной эффективности пористых кремнийоксиглеродных композитов в процессе удаления диоксида углерода из газовых смесей.

Кремнийоксиглеродные композиты были получены посредством механохимического синтеза по следующей методике. Несколько смесей исходных материалов – активированного угля и белой сажи – с различным массовым соотношением подвергались механической обработке в течение 15 минут в ролико-кольцевой вибромельнице. Образцы были проанализированы с использованием различных экспериментальных методов, среди которых рентгеновская дифракция, ИК-спектроскопия, низкотемпературная адсорбция/десорбция азота, потенциометрическое титрование и синхронный термический анализ. Адсорбционную емкость по отношению к CO_2 оценивали посредством термопрограммируемой десорбции.

В работе подтверждено, что механохимический синтез является перспективным способом получения различных материалов с уни-

кальными свойствами. Подобный процесс – синтез пористых кремнийоксиуглеродных композитов – может быть осуществлен при невысокой температуре, используя активированный уголь и белую сажу в качестве сырья. Получаемые таким образом материалы обладают однородной аморфной структурой, что связано с особенностями твердофазного взаимодействия в условиях механического нагружения. При этом вследствие наложения частиц белой сажи на частицы активированного угля формируется сетевая архитектура Si–O, благодаря чему возможно дальнейшее образование связей Si–O–C, характерных для оксикарбидов кремния. Эти соединения выступают связующим звеном между активированным углем и белой сажой, формируют композитную структуру. Как показали результаты исследования химии поверхности полученных материалов, образование оксикарбидов кремния может быть результатом взаимодействия функциональных группировок активированного угля и белой сажи, в первую очередь фенольных, карбоксильных и силанольных.

Кремнийоксиуглеродные композиты, синтезированные механохимически, обладают микро-мезопористой структурой, параметры которой можно регулировать, изменяя состав исходной смеси, подвергаемой механической обработке. Так, было показано, что при небольших концентрациях белой сажи, существенную долю в объеме пор занимают микропоры. При дальнейшем увеличении концентрации белой сажи получаемые композиты становятся в значительной степени мезопористыми. Исследования адсорбционной эффективности кремнийоксиуглеродных композитов при поглощении диоксида углерода показали, что с ростом массовой доли белой сажи в исходной смеси имеется тенденция к увеличению их адсорбционной емкости. Ключевым фактором в данном случае является химия поверхности композитных материалов, которая при высоком содержании белой сажи представлена в основном различными силанолами. Между этими группами и молекулами диоксида углерода возможно формирование слабой связи, что подтверждено данными ИК-спектроскопии.

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2020-0010). Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671)

ЛИТЕРАТУРА

1. Jacobson, M.Z. Review of solutions to global warming, air pollution, and energy security / M.Z. Jacobson // *Energy & Environmental Science*. – 2009. – Vol. 2. – P. 148–173.

2. Li, B. Advances in CO₂ capture technology: A patent review / B. Li, Y. Duan, D. Luebke, B. Morreale // *Applied Energy*. – 2013. – Vol. 102. – P. 1439–1447.

3. Siegelman, R.L. Porous materials for carbon dioxide separations / R.L. Siegelman, E.J. Kim, J.R. Long // *Nature Materials*. – 2021. – Vol. 20. – P. 1060–1072.

4. Raganati, F. CO₂ Capture by temperature swing adsorption: working capacity as affected by temperature and CO₂ partial pressure / F. Raganati, R. Chirone, P. Ammendola // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2020. – Vol. 59. – P. 3593–3605.

5. Stabler, C. Silicon oxycarbide glasses and glass-ceramics: “All-Rounder” materials for advanced structural and functional applications / C. Stabler, E. Ionescu, M. Graczyk-Zajac, I. Gonzalo-Juan, R. Riedel // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2018. – Vol. 101. – P. 4817–4856.

УДК 620.197.3:620.193:621.357.7

Н.Л. Коцур, А.Д. Скобиола, А.В. Тарасевич, В.Г. Матыс
БГТУ, г. Минск

ЗАЩИТНЫЕ СВОЙСТВА КОНВЕРСИОННЫХ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ МОЛИБДАТ- И ВАНАДАТСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРОВ С ДОБАВКАМИ ТЕТРАЭТОКСИСИЛАНА, НА ГАЛЬВАНИЧЕСКИ ОЦИНКОВАННОЙ СТАЛИ.

Цель работы – разработка новых экологически безопасных способов пассивации гальванически оцинкованной стали.

Пассивация гальванически оцинкованной стали обычно проводят в растворах на основе соединений хрома, многие из которых относят к токсичным. В настоящее время новые мировые стандарты на финишные покрытия в изделиях машиностроения и электроники ограничивают использование соединений хрома. Разработка способов пассивации гальванически оцинкованной стали без использования соединений хрома является актуальной задачей.

Соединения молибдена, ближайшего аналога хрома, рассматривались как альтернатива хроматам [1, 2]. Однако защитные свойства молибдатных покрытий на порядок ниже хроматных. Соединения ванадия (V) обладая окислительными свойствами и проявляя выраженное ингибирующее действие на процесс коррозии, могут обеспечивать длительный защитный эффект [3, 4]. Ванадаты в составе конверсионных покрытий потенциально могут обеспечивать так называемое свойство «самозалечивание», характерное для хроматных покрытий