

ХИМИЯ И БИОЛОГИЯ

УДК 541.183/.183.7:661.183.2

ТЕКСТУРА И ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ МОДИФИЦИРОВАННОГО АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ КМ-2

Д. А. Свешникова¹, М. М. Гафуров², К. Ш. Рабаданов²,
А. Ш. Асваров³, А. Ш. Рамазанов⁴, К. Г. Кунжуева¹

¹Институт проблем геотермии ДНЦ РАН

²Аналитический центр коллективного пользования ДНЦ РАН

³Институт физики ДНЦ РАН

⁴Дагестанский государственный университет

Изучены текстурные характеристики и химия поверхности исходного активированного угля КМ-2, а также угля КМ-2, модифицированного действием азотной (ОКМ-2) и фосфорной (ФКМ-2) кислот. Обнаружено, что окисление угля КМ-2 азотной кислотой приводит к некоторому уменьшению удельной поверхности, суммарного объема пор и объема микропор, при этом на поверхности угля ОКМ-2 появляются поверхностные кислотные группы с более низкими значениями рК, чем на исходном угле КМ-2. Обработка угля КМ-2 фосфорной кислотой приводит к появлению на его поверхности незначительного количества фосфора.

Textural characteristics and surface chemistry of original activated carbon KM-2 as well as of carbon KM-2 modified by nitric (OKM-2) and phosphoric (FKM-2) acids have been studied. It has been found that oxidation of carbon KM-2 by nitric acid leads to decrease of specific surface area, total pore volume and micropore volume. In this case surface acidic functional groups with lower than on original carbon pK values are appeared. The treatment of KM-2 carbon with phosphoric acid leads to the appearance on carbon surface minor amounts of phosphorus.

Ключевые слова: активированные угли; удельная поверхность; пористость; поверхностные функциональные группы; ИК-спектры.

Keywords: activated carbons; specific area; porosity; surface functional groups; IR spectra.

Известно, что сорбционные технологии широко используются для извлечения неорганических ионов (главным образом, тяжелых металлов) из водных растворов [1–4]. Наиболее часто в качестве сорбентов применяются различные активированные угли (АУ), свойства которых определяются как пористой структурой, так и химической природой поверхности. Текстуру углеродных сорбентов определяет пространственное расположение атомов углерода, а присутствие различных гетероатомов (в основном кислорода и азота) изменяет их химическую природу. Достаточно плодотворным подходом, используемым и в настоящее время, является отождествление поверхностных кислородсодержащих соединений с функциональными группами, известными из органической химии. Так, кислотные поверхностные группы принято делить на карбоксильные, лактонные, фенольные, карбонильные, пероксидные. Эти группы в определенных соотношениях обнаружены на различных углеродных материалах.

Сорбционные и ионообменные свойства АУ обусловлены, главным образом, карбоксильными группами, активность которых зависит не только от их силы, но и от взаимного расположения на поверхности угля. Целенаправленное изменение количества и состава поверхностных групп, участвующих в сорбционных процессах, позволит создавать сорбенты с заранее заданными свойствами. В сорбционных технологиях широко используется модифицирование поверхности углей различными химическими агентами (H_2SO_4 , HNO_3 , NH_3 , H_3PO_4) с целью повышения их сорбционной емкости по исследуемому компонентам. Наиболее изученной является модификация (окисление) поверхности АУ азотной кислотой [5, 6]. В последнее время большое внимание уделяется модифицированию поверхности углеродных сорбентов действием фосфорной кислоты, так называемому фосфорилированию, что также позволяет повысить сорбционную емкость углей по целому ряду ионов [7, 8].

Внимание исследователей к углеродным сорбентам обусловлено также их высокоразвитой поверхностью, микропористой структурой. В ряде работ [9–11] обсуждается вклад поверх-

ностных функциональных групп кислотного характера и структурных характеристик поверхности АУ в сорбционную емкость углей по тем или иным катионам. Большинство исследователей [9, 10] определяющей считают химию поверхности. В связи с этим выяснение структуры, состава и поверхностных свойств активированных углей является важной задачей, позволяющей установить механизм и кинетические закономерности адсорбции на них различных веществ. Причем, несмотря на большое количество работ в данной области [10–12], интерес к этим исследованиям не ослабевает.

Целью настоящей работы является изучение текстурных характеристик и химии поверхности активированного угля КМ-2, угля ОКМ-2, окисленного азотной кислотой, называемого в дальнейшем ОКМ-2, а также угля КМ-2, обработанного фосфорной кислотой (ФКМ-2).

Эксперимент

Измерение удельной поверхности образцов АУ, удельного объема пор и распределения пор по размерам осуществляли с помощью прибора СОРБИ-MS (разработчик и производитель ЗАО «МЕТА» г. Новосибирск). Определение удельной поверхности проводили по 4-точечному методу БЭТ, а также методом измерения полной изотермы адсорбции газа-адсорбата, применяя градуировку по заданному объему этого газа, в качестве газа-адсорбата использовали азот газообразный ГОСТ 9293-74 (особой чистоты, объемная доля не менее 99.999%). В качестве газ-носителя – газообразный гелий высокой чистоты по ТУ 0271-001-45905715-02 (объемная доля не менее 99.9999%).

Исследования микроструктуры и элементного состава поверхности активированных углей проводились с использованием сканирующего электронного микроскопа LEO 1450 (Carl Zeiss, Германия), оснащенного энерго- дисперсионным рентгеновским микроанализатором с полупроводниковым Si – (Li) детектором EDX INCA Energy фирмы Oxford Instruments. Данная система позволяет без сложной пробоподготовки получать качественные и количественные данные о структуре образцов и их элементном составе. Микрофотографии получали в режиме вторичной электронной эмиссии при ускоряющем напряжении до 20 кэВ.

Исследование количества поверхностных групп исследуемых углей и констант их диссоциации осуществляли методом Боэма и потенциометрическим титрованием по методу отдельных навесок [13]. Значение рН точки нулевого заряда определяли по методике, описанной в [14], основанной на изучении изменения рН растворов NaNO_3 , HNO_3 и NaOH (на фоне NaNO_3), находящихся в контакте с различными количествами исследуемого угля (0.05; 0.1; 0.5; 1; 5 и 10 весовых %).

Инфракрасные (ИК) спектры пропускания регистрировались на ИК-Фурье спектрометре Vertex 70 в области $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$. Точность калибровки позволяла оценивать положение максимумов ИК полос поглощения с ошибкой, не превышающей 0.5 см^{-1} . Измерения проводились при комнатной температуре. Образцы для измерения спектров пропускания готовились в виде прессованных таблеток из предварительно высушенных при 105°C , мелко растертых АУ с порошком KBr в соотношении 1:300.

Обработка угля КМ-2 азотной кислотой осуществлялась по методике, приведенной в [5, 6]. Уголь ФКМ-2 был получен кипячением исходного АУ КМ-2 в фосфорной кислоте с последующей его промывкой дистиллированной водой в аппарате Сокслета в течение 7 суток.

Результаты и обсуждение

В табл. 1 и на рис. 1 приведены текстурные характеристики исследуемых углей.

Таблица 1. Текстура исследуемых активированных углей

АУ	S, $\text{м}^2/\text{г}$	ΣV , $\text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{ми}}$, $\text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{ме}}$, $\text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{ма}}$, $\text{см}^3/\text{г}$
М-2	1260	0.836	0.346	0.399	0.091
ОКМ-2	1040	0.795	0.231	0.411	0.153
ФКМ-2	1390	0.976	0.343	0.577	0.056

Из табл. 1 видно, что на всех исследуемых углях преобладают мезопоры. Обработка угля КМ-2 азотной кислотой приводит к некоторому уменьшению удельной поверхности, суммарного объема пор и объема микропор, аналогичная картина наблюдалась и в работе [15]. Повидимому, данное явление может быть связано с тем, что окисление АУ азотной кислотой ведет к увеличению на его поверхности количества кислородсодержащих групп кислотного характера, которые могут прочно фиксироваться на входе и/или на стенках пор, тем самым ограничивая объем пор, доступных для адсорбции N_2 , в результате чего удельный объем микропор угля ОКМ-2 уменьшается на ~ 30% по сравнению с углем КМ-2. Изменение претерпевают и мезопоры; так, уменьшается количество мезопор с радиусом 14.675 нм, при этом появляются поры с $R = 7.499\text{ нм}$, снижается и количество мезопор с радиусом 39.821 нм (рис. 1). Что касается макропор, то их количество на угле ОКМ-2 выше, чем на угле КМ-2, что, предположительно,

может быть связано с разрушением стенок мезопор (в частности, с $R = 39.821$ нм) в результате образования кислородсодержащих поверхностных групп и их фиксации на поверхности пор. Обработка угля КМ-2 фосфорной кислотой (уголь ФKM-2) практически не изменяет удельный объем микропор, в то время как удельный объем мезопор существенно возрастает, что также было отмечено различными авторами в работах [16, 17]. Количество макропор на угле ФKM-2 несколько ниже, чем на угле КМ-2.

Таблица 2. Элементный состав (масс.%) поверхностей исследуемых углей

Уголь	C	O	S	P	Si
КМ-2	91.29	5.87	0.55	—	2.29
ОKM-2	79.02	18.35	0.56		2.07
ФKM-2	91.21	5.88	0.44	0.38	2.09

На рис. 2–4 представлены микрофотографии исследуемых углей, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа LEO 1450 в режиме получения изображения во вторичных электронах. Данные рисунки свидетельствуют о нерегулярной структуре исследуемых углей. Отчетливо проявляющиеся трещины и щели на поверхностях активированных углей подтверждают аморфность и гетерогенность их структуры.

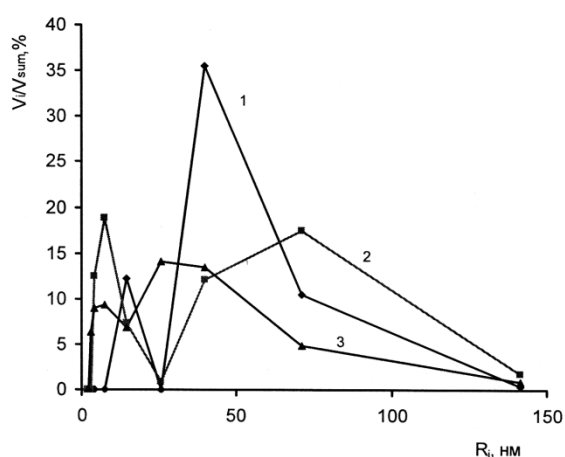


Рис. 1. Распределение мезо- и макропор углей КМ-2 (1), ОКМ-2 (2) и ФKM-2 (3) по размерам

отнесены к полифункциональным катионитам, которые ведут себя подобно смеси кислот различной силы.

В табл. 2 приведен элементный состав поверхности исследуемых углей.

Обработка угля КМ-2 фосфорной кислотой приводит к появлению на его поверхности (уголь ФKM-2) незначительного количества фосфора. Достаточно высокий уровень содержания кислорода в образцах угля ОКМ-2 свидетельствует о наличии большого количества кислородсодержащих поверхностных групп.

Следует отметить, что в большинстве случаев данные микрофотографии иллюстрируют скорее морфологию внешней поверхности АУ, чем их пористость.

В табл. 3 представлены результаты исследования констант диссоциации и количества поверхностных функциональных групп, определенных потенциометрическим титрованием по методу отдельных навесок, там же приведены и значения рН точки нулевого заряда.

По характеру кривых потенциометрического титрования исследуемые угли могут быть

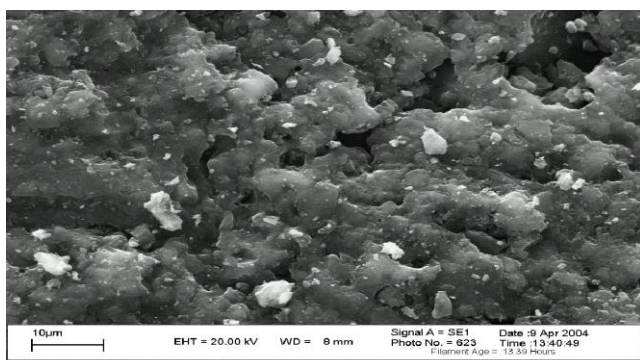


Рис. 2. Микрофотография поверхности угля КМ-2

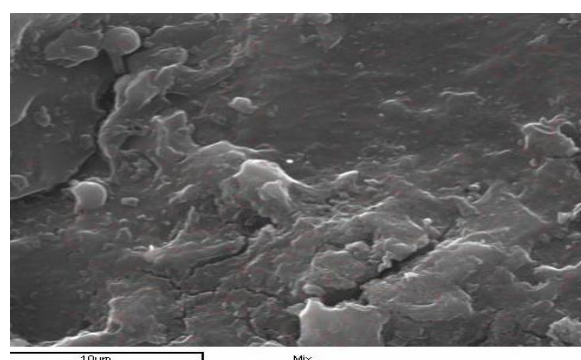


Рис. 3. Микрофотография поверхности угля ОКМ-2

Из табл. 3 видно, что на поверхности угля КМ-2 имеются карбоксильные группы с двумя разными значениями рК. Существование карбоксильных групп со значением рК близким к 5.8 отмечено в работе [18] как наиболее типичное для углеродных материалов. Кроме того, на данном угле нами обнаружены группы с рК 7.65, которые также были отнесены к карбоксильным. В работе [19] отмечалось, что сила карбоксильных групп может зависеть и от их взаимного расположения на поверхности угля. Обычно существует значительная разница в

кислотности соседних карбоксильных групп, обусловленная образованием водородной связи между этими группами.

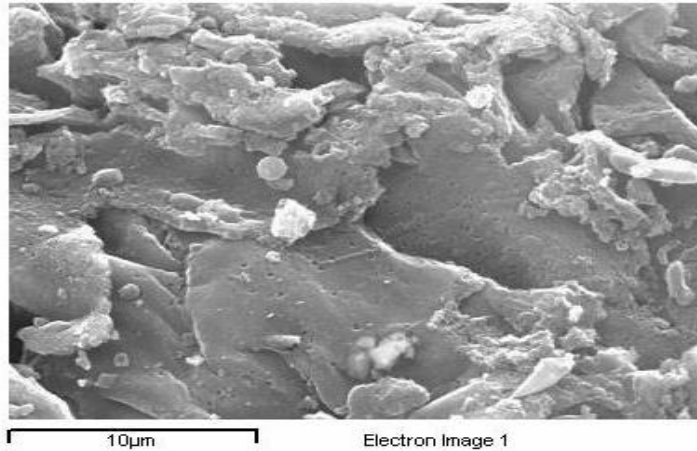


Рис. 4. Микрофотография поверхности угля ФКМ-2

Вместе с тем окисление угля КМ-2 азотной кислотой приводит к появлению на его поверхности кислотных групп с достаточно низкими значениями рК (3.05 и 4.25), которые также были отнесены нами к карбоксильным группам.

Таблица 3. Характеристики поверхностных групп исследуемых углей

Уголь	Карбокс., мг-экв/г	рК	Лактон, мг-экв/г	рК	Фенол., мг-экв/г	рК	pH _{тнз}
КМ-2	0.343	5.80	0.100	8.20	0.180	9.2	400
	0.110	7.65					
ОКМ-2	0.309	3.05	0.470	8.20	—	—	172
	0.431	4.25					
	0.260	6.25					
	0.170	7.60					
ФКМ-2	0.080	7.75	0.107	8.70	0.213	92	605

При обработке угля КМ-2 фосфорной кислотой происходят исчезновение на его поверхности кислотных групп со значениями рК 5.8 и незначительная наработка лактонных и фенольных групп. Группы с рК 7.75, отнесенные нами к карбоксильным, могут быть приписаны, аналогично [20], и к группе $-PO_3H_2$.

На рис. 5 представлены инфракрасные (ИК) спектры исследуемых углей.

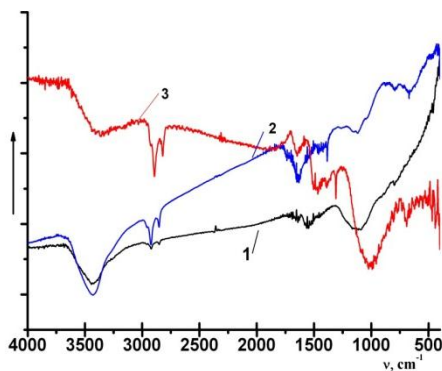


Рис. 5. Инфракрасные спектры угля КМ-2 (1), ФКМ-2(2), ОКМ-2 (3)

новых (по сравнению с неокисленным КМ-2) пиков при 1470 cm^{-1} , 1390 cm^{-1} и 1070 cm^{-1} . Не-

смотря на различия в интерпретации отнесения полос отдельными авторами, почти все они считают [18, 21], что полоса поглощения 1720 см^{-1} (имеющаяся в спектрах всех углей) может быть отнесена к С=О валентным колебаниям в кетонах, альдегидах, ненасыщенных п-лактонах или в карбоксильных группах.

Полоса поглощения с максимумом при 1470 см^{-1} , так же как в [22], была приписана деформационным колебаниям СООН-групп.

Как указывалось в [2], при 1390 см^{-1} проявляются ароматические структуры, взаимодействующие с HNO_3 . Полоса поглощения в области 1070 см^{-1} , так же как в [21], отнесена к валентным колебаниям С-ОН связи.

Обработка угля КМ-2 фосфорной кислотой приводит к тому, что контур полосы 3440 см^{-1} существенно не изменяется, хотя заметна некоторая асимметричность высокочастотного крыла. Кроме того, данная обработка приводит к выявлению структуры ИК полос с максимумами при 2920 и 2840 см^{-1} и более четкому проявлению новых (по сравнению с необработанным КМ-2) полос поглощения при 1720 см^{-1} , 1470 см^{-1} , 1380 см^{-1} , 1125 см^{-1} , 756 см^{-1} . ИК полосы при 1720 см^{-1} и 1470 см^{-1} интерпретированы так же, как и в случае угля ОКМ-2 [21, 22]. Полоса поглощения 1380 см^{-1} приписывается большинством авторов [21, 2] либо к деформационным колебаниям С-ОН связи, либо симметричным колебаниям карбоксильной группы СОО⁻. Появление полосы при 756 см^{-1} может быть отнесено к внеплоскостным деформационным модам С-Н в различных образом замещенных бензольных кольцах [23]. Что касается пика при 1125 см^{-1} и сопутствующим ему «плеч» при 1187 см^{-1} и $1040\text{--}1000\text{ см}^{-1}$, то большинство исследователей [16, 23–25] поглощение в области между 1300 см^{-1} и 900 см^{-1} связывают с фосфорными или фосфоруглеродистыми соединениями.

Кроме того, полоса при 1125 см^{-1} , вероятно, имеет ту же природу колебаний, что и полоса при 1180 см^{-1} , но смещенная в низкочастотную область под влиянием взаимодействия с соседними группами. По этой же причине возможно и появление полосы с максимумом при 1187 см^{-1} . Полоса поглощения с максимумом при 1180 см^{-1} была приписана авторами [23, 25] либо валентным модам группы Р=О, связанной водородной связью, либо валентным колебаниям О-С в ароматическом соединении Р-О-С, либо Р=ООН [23]. Так называемое «плечо» при $1040\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ может быть обусловлено валентными колебаниями Р-О-С в алифатических соединениях [23, 25], асимметричными валентными колебаниями Р-О-С в ароматических соединениях, асимметричными валентными колебаниями Р-О-Р в полифосфатах [23, 25].

Работа выполнена на оборудовании Аналитического центра коллективного пользования ДНЦ РАН при финансовой поддержке Минобрнауки Российской Федерации (Госконтракты: № 14.740.11.0803 и № 16.552.11.7018).

ЛИТЕРАТУРА

1. Adsorption of Zn(II) from an aqueous solution onto activated carbon / R. Leyva-Ramos, L.A. Bernal-Jacome, J. Mendoza Barron, L. Fuentes-Rubio, R.M. Guerrero-Coronado // J. Hazardous Materials. 2002. Vol. 90. N 1. P. 27–38.
2. The influence of preparation methods and surface properties of activated carbons on Cr (III) adsorption from aqueous solutions / P. Milich, F. Moller, J. Piriz, G. Vivo, N. Tancredi // Separat. sci. and technol. 2002. Vol. 37. N 6. P. 1453–1467.
3. Qadeer R. Removal of cadmium from aqueous solutions by activated charcoal // Separation science and Technology. 2005. Vol. 40. N 3. P. 845–859.
4. Babu B.V., Gupta S. Adsorption of Cr (VI) using activated neem leaves: kinetic studies // Adsorption. 2008. Vol. 14. N 1. P. 85–92.
5. Rivera-Utrilla J., Ferro-Garcia M.A. Effect of carbon-oxygen and carbon-nitrogen surface complexes on adsorption of cations by activated carbons // Adsorption Science & Technology. 1986. Vol. 3. P. 293–302.
6. Noh J., Schwarz J. Effect of of HNO_3 treatment of the surface acidity activated carbons // Carbon. 1990. Vol. 28. N 5. P. 675–682.
7. Sorption and desorption of lithium ions from activated carbons / A. Seron, H. Benaddi, F. Beguin, E. Frackowiak, J.L. Bretelle, M.C. Thiry and other // Carbon. 1996. Vol. 34. N 4. P. 481–487.
8. Пузый А.М. Способы получения, структура и физико-химические свойства фосфорилированных углеродных адсорбентов // Теоретическая и экспериментальная химия. 2011. Т. 47. № 5. С. 265–278.
9. Biniak S., Szymanski G., Siedlewski J., Swiatkowski A. The characterization of activated carbons with oxygen and nitrogen surface groups // Carbon. 1997. Vol. 35. N 12. P. 1799–1810.
10. Qian Q., Machida M., Tatsumoto H. Textural and surface chemical characteristics of activated carbons prepared from cattle manure compost // Waste Management. 2008. Vol. 28. N 6. P. 1064–1071
11. Wan Daud W. M. A., Houshamnd A.H. Textural characteristics, surface chemistry and oxidation of activated carbon // J. Natur. Gas Chem. 2010. Vol. 19. N 1. P. 267–279.
12. Lee J.-S., Kang T.-J. Changes in physico-chemical and morphological properties of carbon fiber by surface treatment // Carbon. 1997. Vol. 35. N 2. P. 209–216.

13. *Стражеско Д.Н., Тарковская И.И.* Получение, структура и свойства сорбентов. Л.: Госхимиздат, 1959. С. 61.
14. *Noh J., Schwarz J.* Estimation of the point of zero charge of simple oxides by mass titration // *J. of colloid and interface science.* 1989. Vol. 130. N 1. P. 157–164.
15. *Xiaolan Song, Hongyan Liu, Lei Cheng, Yixin Qu.* Surface modification of coconut-based activated carbon by liquid-phase oxidation and its effects on lead ion adsorption // *Desalination.* 2010. Vol. 255. P. 78–83.
16. *Prahas D., Kartika Y., Indraswati N., Ismadji S.* Activated carbon from jackfruit peel waste by H_3PO_4 chemical activation: Pore structure and surface chemistry characterization // *Chem. Eng. J.* 2008. Vol. 140. P. 32–42.
17. Rice straw as precursor of activated carbons: Activation with ortho-phosphoric acid / *V. Fierro, G. Muciz, A.H. Basta, H. El-Saied, A. Celzard* // *J. Hazardous Mat.* 2010. Vol. 181. P. 27–34.
18. *Тарковская И.А.* Окисленный уголь. Киев: Наука, 1981. 197 с.
19. *Voehm H.P.* Chemical Identification of Surface groups // *Advances in catalysis and related subjects.* 1966. Vol. 16. P. 179–274.
20. Surface functionality and porosity of activated carbons obtained from chemical activation of wood / *H. Benaddi, T.J. Badosz, J. Jagiello, J.A. Schwarz, J.N. Rouzaud, D. Legras, F. Beguin* // *Carbon.* 2000. Vol. 38. P. 669–674.
21. *Zawadzki J.* Infrared spectroscopy in surface chemistry of carbons // *Chemistry and Physics of carbon.* N.Y.: Marcel Dekker. 1989. Vol. 21. P. 147–369.
22. *Donnet J.B., Hueber F., Perol N., Jager J.* Etude physique de l'action sur le noir de carbone // *J. Chim. Phys.* 1963. Vol. 60. N 3. P. 426–432.
23. Synthetic carbons activated with phosphoric acid. I. Surface chemistry and ion binding properties / *A.M. Puziy, O.I. Poddubnaya, A. Martinez-Alonso, F. Suarez-Garcia, J.M.D. Tascon* // *Carbon.* 2002. Vol. 40. P. 1493–1505.
24. Adsorbent carbon synthesis from coals by phosphoric acid activation / *M. Jagtoyen, M. Thwaites, J. Stencel, B. McEnaney, F. Derbishire* // *Carbon.* 1992. Vol. 30. N 7. P. 1089–1096.
25. *Corbridge DEC.* Infra-red analysis of phosphorus compounds // *J. Appl. Chem.* 1956. Vol. 6. P. 456–465.

Поступила в редакцию 25.01.2012 г.
Принята к печати 26.06.2012 г.