

К. т. н. А. И. Солдатов, к. т. н. С. И. Боровик (✉)

ФГАОУ ВО «Южно-Уральский государственный университет»,
г. Челябинск, Россия

УДК 504.054

ВЛИЯНИЕ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ НА АДсорбЦИЮ ПОЛИ- И ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Установлено влияние структуры поверхности углеродного сорбента и энергии сродства молекулы к электрону на адсорбцию поли- и гетероциклических ароматических углеводородов. Регулируя восстанавливающую способность поверхности углеродного материала, можно управлять процессом адсорбции и селективностью сорбента по отношению к конденсированным ароматическим системам.

Ключевые слова: адсорбция, углеродные сорбенты, ароматические углеводороды, восстанавливающая способность.

При производстве углеродсодержащих огнеупоров на российских и зарубежных предприятиях используются различные виды связующих материалов — фенолформальдегидные олигомеры (порошкообразные и жидкие фенольные связующие, бакелит), каменноугольные смолы и пеки. Основная проблема использования углеродсодержащих связующих заключается в том, что в условиях высоких температур органические связующие, в состав которых входят поли- и гетероциклические ароматические углеводороды (ПАУ, ГАУ), разлагаются с выделением антрацена, фенантрена, нафталина, хинолина, пиридина и других веществ, входящих в состав смол и пеков. Например, содержание бенз(а)пирена и смолыстых веществ в каменноугольных пеках и смолах фирмы Carbores составляет в среднем 50–210 ppm и 87,3 мг/м³, ООО «Мечел-Кокс» — 260–820 ppm и 92,3 мг/м³ соответственно [1].

Ароматические углеводороды вносят заметный вклад в загрязнение атмосферы территории предприятий и населенных пунктов и являются опасными для здоровья человека. В воздухе крупных городов концентрация бенз(а)пирена может составлять от 0,1 до 100 нг/м. В присутствии оксидов азота ПАУ легко образуют нитропроизводные соединения, скорость образования которых зависит от концентрации NO_x в атмосфере и температуры, вступают в реакции с силь-

ными окислителями, значительно усиливая их канцерогенную активность [2, 3].

С ростом степени конденсированности ПАУ и ГАУ время пребывания их в воздухе в виде паров резко снижается. Учитывая, что углеводороды характеризуются высокой адсорбционной и абсорбционной способностью, после попадания их паров в атмосферу углеводороды достаточно быстро адсорбируются на пылевых частицах или абсорбируются жидкостями (водой). Поэтому проблема локализации и обезвреживания опасных органических веществ является особенно актуальной задачей.

Если для очистки воздуха от таких углеводородов в большинстве случаев используют эффективные методы пылеудаления, то для очистки жидкостей, в том числе и воды, необходимо применять химические или физико-химические методы. Одним из наиболее экономически целесообразных и эффективных методов очистки воды является адсорбционный метод. Для удаления загрязнителей широкое применение находят углеродные сорбенты. Однако рабочий ресурс углеродных сорбентов невелик вследствие того, что они обладают низкой селективностью и на их поверхности сорбируется достаточно широкая гамма веществ, присутствующих в воде. Используемые углеродные сорбенты быстро насыщаются, требуется регенерация сорбента или его замена.

При использовании адсорбционного метода очистки следует учитывать специфику технологии производства, состав и свойства применяемых связующих материалов. Зная спектр веществ, загрязняющих воздух, можно целенаправленно использовать селективный по от-



С. И. Боровик
E-mail: s2305028@yandex.ru

ношению к этому веществу сорбент и добиться высокой степени очистки. До настоящего времени основным способом выбора углеродного сорбента в каждом конкретном случае являлся метод пробного эксперимента, когда из большой группы различных углеродных материалов для дальнейшего применения отбирается материал, характеризующийся лучшей адсорбционной способностью по отношению к загрязнителю. Существующий подход не позволяет прогнозировать поведение углеродного сорбента в конкретных условиях. Следовательно, для получения углеродных сорбентов с заданной степенью активности относительно сорбируемых соединений необходимо знать основополагающие принципы регулирования их селективной способности.

Цель настоящей работы — оценка возможности использования углеродных сорбентов в качестве перспективных материалов для селективного удаления из водных растворов определенных органических загрязнителей и установление влияния структуры поверхности углеродных сорбентов на адсорбцию загрязнителей.

В работе изучены углеродные материалы, характеризующиеся различной природой, степенью и методами химической и термической обработки сырья. В качестве адсорбентов использовали активированные угли марок АГ-2 и ОУ-А, технические продукты — древесный (ДрУ) и сульфогли (СУ), термоантрацит (ТА) ЦОФ

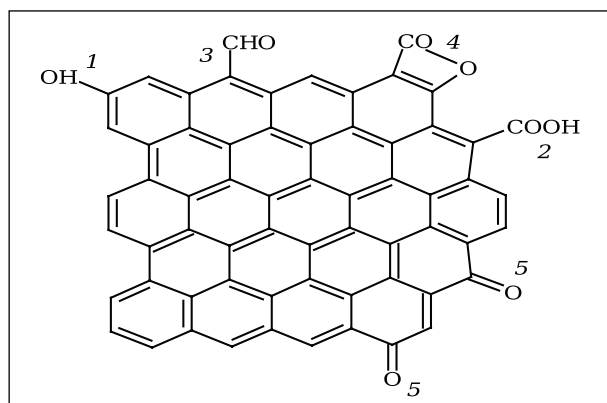


Рис. 1. Распределение функциональных групп на периферийных атомах кристалла углерода: 1 — гидроксильная; 2 — карбоксильная; 3 — карбонильная; 4 — лактоновая; 5 — хиноидная

«Обуховская», в качестве сорбируемых веществ использовали ПАУ — антрацен, фенантрен, нафталин и его производные, ГАУ — пиридин, изохинолин, хинолин и его производные. Все изучаемые сорбаты входят в состав смолистых веществ и пеков.

Объемная структура углеродного материала представляет собой хаотично расположенные кристаллиты, связанные друг с другом алифатическими группами [4–6]. На внешней (периферийной) части кристаллитной плоскости могут располагаться различные функциональные группы: алифатические радикалы, атомы водорода, различные кислородсодержащие (гидроксильная, карбоксильная, карбонильная, лактоновая, хиноидная) группы (рис. 1).

Функциональные группы и их взаимное расположение на периферии базисной плоскости и определяют основные показатели свойств поверхности — кислотность и основность поверхности, pH водной вытяжки, восстанавливающая способность и др.

Изучена степень влияния характеристик свойств поверхности (функциональных групп) на адсорбционную способность углеродного сорбента в отношении сорбируемых соединений [7, 8]. Свойства углеродной поверхности адсорбентов оценивали по величине удельной поверхности, суммарному содержанию кислотных, основных и карбонильных групп, pH водной вытяжки, восстанавливающей способности (табл. 1). Показатели, характеризующие основные свойства поверхности определяли по стандартным методикам [6, 9].

Адсорбция веществ на углеродном материале проводилась в равновесных условиях из гексана (для ПАУ) и уксусной кислоты (для ГАУ). Концентрацию исследуемых полиароматических веществ до и после адсорбции определяли по поглощению в УФ-области, а определение концентрации гетероароматических соединений проводили методом кислотно-основного титрования сильной кислотой. По изменению концентраций сорбируемых веществ до и после адсорбции и величине показателя удельной поверхности углеродных материалов рассчитывали адсорбцию каждого вещества на единичном фрагменте поверхности. Результаты по адсорбции поли- и гетероароматических веществ на углеродных сорбентах представлены в табл. 2.

Таблица 1. Характеристика поверхности углеродных сорбентов

Углеродный сорбент	Удельная поверхность, см ² /г	Восстанавливающая способность, 10 ⁻⁵ мг-экв/см ²	Кислотные группы, 10 ⁻³ мг-экв/см ²	Карбонильные группы, 10 ⁻³ мг-экв/см ²	pH водной вытяжки
АГ-2	4145	8,80	0,63	0,40	9,06
СУ	1266	6,95	1,80	1,50	2,15
ДрУ	4878	5,06	1,30	2,35	2,87
ОУ-А	33200	0,27	0,35	0,03	6,50
ТА	1979	3,04	5,50	0,17	6,98

Таблица 2. Адсорбция полиароматических и гетероароматических веществ на углеродных сорбентах

Углеводороды	Углеродный сорбент				
	АГ-2	СУ	ДрУ	ОУ-А	ТА
<i>Адсорбция ПАУ, 10^{-5} ммоль/см²</i>					
Нафталин	2,05	7,02	0	0	0
1-метилнафталин	2,16	7,37	0	0	0
2-метоксинафталин	3,08	11,24	0	0	0
Фенантрен	4,14	12,22	0	0	0
1-бромнафталин	4,59	12,34	2,62	0,05	0,26
Антрацен	5,51	12,47	3,65	0,22	0,89
<i>Адсорбция ГАУ, 10^{-5} ммоль/см²</i>					
Изохинолин	6,01	4,70	2,85	0	1,45
8-метилхинолин	4,99	4,04	2,36	0	1,08
Хинолин	4,53	3,49	1,96	0	0,75
6-метилхинолин	3,60	2,81	1,65	0	0,33
2-метилхинолин	2,96	2,31	1,00	0	0,10
2,6-диметилхинолин	2,07	1,79	0,68	0	0
Пиридин	1,01	0,32	0,11	0	0

Анализ влияния кислотно-основных свойств поверхности сорбентов (см. табл. 1) на адсорбцию изучаемых соединений (см. табл. 2) показал, что поверхность углеродного сорбента АГ-2 обладает основными свойствами (показатель pH водной вытяжки), в отличие от остальных углеродных материалов, поверхности которых проявляют кислотные свойства, т. е. на них содержится преобладающее количество кислотных групп. Следует отметить, что именно на сорбенте АГ-2 отмечается наибольшая адсорбция азотсодержащих гетероциклических соединений, которые, в свою очередь, обладают основными свойствами (см. табл. 2). Следовательно, кислотно-основные свойства поверхности и, соответственно, содержание кислотных центров на поверхности не влияют на адсорбцию этих соединений. Адсорбция фенантрена, нафталина и его производных наблюдается только на двух видах углеродных сорбентов АГ-2 и СУ, причем показатель восстанавливающей способности этих сорбентов имеет наибольшее значение (см. табл. 1). Адсорбция антрацена и 1-бромнафталина имеет место на всех исследуемых углеродных сорбентах, т. е. в широком диапазоне восстанавливающей способности, и с ростом показателя восстанавливающей способности углеродного сорбента происходит увеличение их адсорбции. Адсорбция гетероароматических молекул наблюдается на всех видах углеродных сорбентов, за исключением ОУ-А (см. табл. 2). Адсорбция от восстанавливающей способности адсорбента по своей динамике аналогична ПАУ и происходит по схожему механизму.

Известно, что показатель восстанавливающей способности характеризует электронодонорные свойства углеродного материала и, соответственно, рост адсорбции ароматических углеводородов в отмеченном ряду должен сопровождаться увеличением акцепторных свойств углеводородов [10].

По результатам квантово-химического расчета, проведенного с использованием пакета программ HyperChem-7 методом MNDO-PM3+MM, получены значения молекулярных энергий ионизации и сродства к электрону исследуемых конденсированных ароматических молекул (табл. 3).

При низком значении восстанавливающей способности углеродной поверхности происходит адсорбция только соединений ПАУ с высоким сродством к электрону (антрацена и 1-бромнафталина), причем адсорбция увеличивается с ростом данной характеристики сорбента (см. табл. 1 и 2).

Для пиридина показатель сродства к электрону имеет положительное значение, т. е. присоединение электрона происходит с поглощением энергии, поэтому адсорбция пиридина происходит на углеродных материалах с очень высоким значением показателя восстанавливающей способности и при росте этого показателя нарастает достаточно медленно, тогда как для других соединений с увеличением восстанавливающей способности поверхности природ адсорбции происходит значительно быстрее. Таким образом, чем выше энергия сродства молекулы к электрону, тем выше для нее рост показателя адсорбции. Можно предположить, что адсорбция таких соединений происходит по донорно-акцепторной схеме. Донором электронов выступает углеродный материал (характеризуется высоким значением восстанавливающей способности), а акцептором — сорбируемый углеводород (характеризуется величиной энергии сродства к электрону). Ввод в ароматическую молекулу заместителей в различные положения оказывает влияние на способность молекулы образовывать стабильную анионную форму и, соответственно, на способность адсорбироваться на поверхности углеродного материала (нафталин и его производные, хинолин и его производные) (см. табл. 3).

Таблица 3. Расчетные молекулярные энергии ионизации и сродство к электрону исследуемых конденсированных ароматических молекул

№ п/п	Ароматическая молекула	Энергия ионизации, ккал/моль	Сродство к электрону, ккал/моль
1	Нафталин	196,00	-16,20
2	1-метилнафталин	192,60	-16,60
3	2-метоксинафталин	188,50	-17,60
4	1-бромнафталин	198,40	-23,40
5	Фенантрен	192,20	-21,00
6	Антрацен	182,60	-29,40
7	Изохинолин	203,54	-22,89
8	8-метилхинолин	198,90	-22,52
9	Хинолин	204,91	-22,50
10	6-метилхинолин	201,54	-22,17
11	2-метилхинолин	201,87	-22,02
12	2,6-диметилхинолин	198,20	-21,71
13	Пиридин	226,08	4,49

В целом адсорбция на единичном фрагменте углеродной поверхности возрастает по углеводородному ряду в следующем порядке (см. табл. 3): от углеводорода № 1 до углеводорода № 6 (для ПАУ) и от углеводорода № 13 до углеводорода № 7 (для ГАУ).

Для каждого из адсорбируемых соединений отмечается наличие определенного порога показателя восстанавливающей способности поверхности (энергия активации для процесса образования анионной формы молекул сорбата). При значении восстанавливающей способности поверхности ниже этой пороговой величины адсорбция данного соединения не происходит. Для гетероароматических соединений этот порог ниже, чем для полиароматических соединений, но для антрацена и 1-бромнафталина он близок к нулю. При высоком значении восстанавливающей способности углеродной поверхности отмечается неравномерный рост адсорбции для всех веществ (рис. 2). Особенно сильно с увеличением восстанавливающей способности углеродного сорбента возрастает адсорбция для фенантрена и 2-метоксинафталина.

Установлено, что ряд возрастания значения энергии сродства к электрону аналогичен ряду адсорбции, т. е. чем более выгоден процесс образования анионной формы молекулы, тем выше адсорбция такого соединения. Таким образом, адсорбционное взаимодействие ПАУ и ГАУ с поверхностью углеродного сорбента будет определяться способностью углеродного материала выступать в качестве донора электронов (показатель восстанавливающей способности поверхности) и способностью адсорбируемой молекулы образовывать достаточно устойчивый анион (показатель сродства к электрону). Этим и можно объяснить зависимость адсорбции от восстанавливающей способности углеродной поверхности, т. е. чем легче углеродная поверхность способна отдавать электроны и чем легче ароматическая молекула образует анионную форму, тем выше адсорбция таких молекул на углеродной поверхности.

Следует отметить влияние энергии активации на процесс адсорбции. Если активационный барьер высокий, то адсорбция исследуемых веществ не происходит, так как не хватает силы

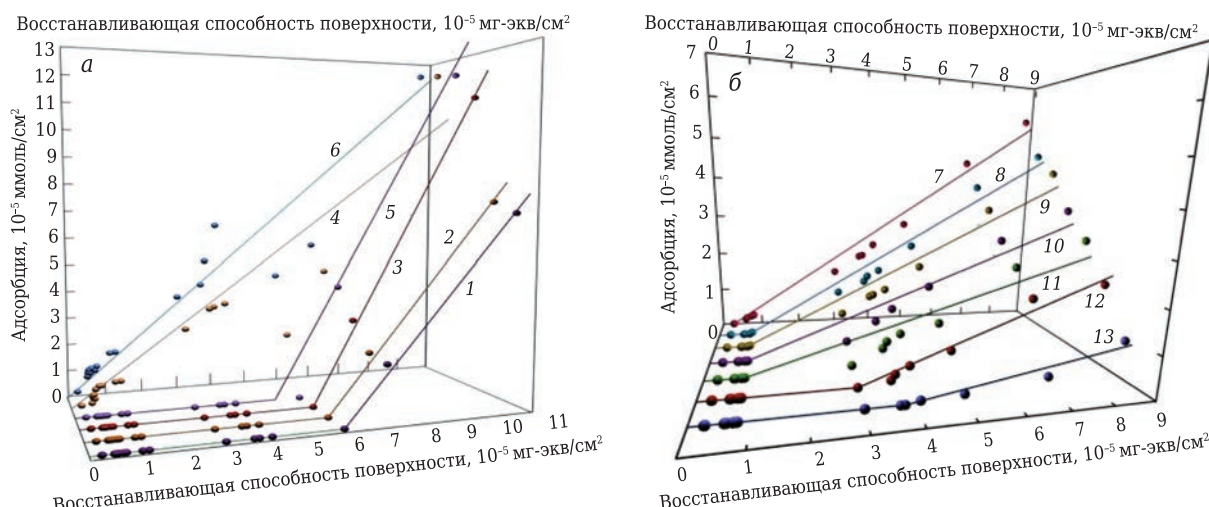


Рис. 2. Зависимость адсорбции ПАУ (а) и ГАУ (б) от восстанавливающей способности углеродной поверхности: 1–13 — см. табл. 3

восстанавливающей способности поверхности сорбента, чтобы его преодолеть и, следовательно, образовать анионную форму данных соединений.

Таким образом, зная свойства поверхности углеродного сорбента и энергии сродства к электрону ароматических углеводородов, можно контролировать процесс адсорбции. А регулируя показатель восстанавливающей способности поверхности углеродного материала, можно изменять селективность сорбента по отношению к конденсированным и азотным гетероароматическим системам.

Получить определенные свойства поверхности, т. е. набор определенных функциональных групп на поверхности углеродного сорбента, можно за счет последующей химической модификации поверхности [6]. При промышленном производстве таких сорбентов на этапе активации поверхности углеродного материала должны быть учтены влияние структуры углеродной поверхности на адсорбцию соединений конкретного класса и условия промышленного производства углеродных сорбентов с заданной структурой поверхности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана возможность использования углеродных материалов в качестве эффективных

сорбентов для очистки жидкостей, содержащих ПАУ и ГАУ. Для каждого из адсорбируемых соединений установлена пороговая величина восстанавливающей способности углеродной поверхности, ниже которой адсорбции данного соединения не происходит.

При высоком значении восстанавливающей способности углеродной поверхности отмечается тенденция роста адсорбции для всех полициклических и гетероциклических ароматических веществ, при низком значении происходит адсорбция только соединений ПАУ с высоким сродством к электрону. Адсорбция гетероароматических молекул, за исключением пиридина, отмечена на всех видах углеродных сорбентов, за исключением ОУ-А.

Адсорбция от восстанавливающей способности адсорбента по своей динамике идентична для ПАУ и ГАУ и происходит по одному механизму. Установлено: чем выше энергия сродства молекулы к электрону, тем выше для нее рост показателя адсорбции.

Предположительно, регулируя восстанавливающую способность поверхности углеродного материала, можно управлять процессом адсорбции и селективностью сорбента по отношению к конденсированным ароматическим системам.

Библиографический список

1. **Боровик, С. И.** Оценка содержания бенз(а)пирена в воздухе рабочей зоны при производстве углеродсодержащих огнеупоров ; тез. на Междунар. конф. огнеупорщиков и металлургов, 19–20 марта 2015 г., Москва / С. И. Боровик, Р. Т. Аскаров // Новые огнеупоры. — 2015. — № 3. — С. 10.
2. **Brazkova, M.** Polycyclic aromatic hydrocarbons: Sources, effects and biodegradation / M. Brazkova, A. Krastanov // Научни трудове на Русенския университет. — 2013. — Т. 52. Серия 10.2. — С. 52–56.
3. **Kalmykova, Y.** Sorption and degradation of petroleum hydrocarbons, polycyclic aromatic hydrocarbons, alkylphenols, bisphenol A and phthalates in landfill leachate using sand, activated carbon and peat filters / Y. Kalmykova, N. Moona, A.-M. Strömvall, K. Björklund // Water research. — 2014. — Vol. 56. — P. 246–257.
4. **Солдатов, А. И.** Структура и свойства поверхности углеродных материалов / А. И. Солдатов // Вестн. Челяб. ун-та. Сер. 4. Химия. — 2001. — № 1. — С. 155–163.
5. **Tran-Duc, T.** Modelling carbon nanostructures for filtering and adsorbing polycyclic aromatic hydrocarbons / T. Tran-Duc, N. Thamwattana // Journal of Computational and Theoretical Nanoscience. — 2011. — № 8 (10). — P. 2072–2077.
6. **Boehm, H. P.** Some aspects of the surface-chemistry of carbon-blacks and other carbons / H. P. Boehm // Carbon. — 1994. — Vol. 32, № 5. — P. 759–769.
7. **Sirous, N.** Adsorption of aromatic compounds by activated carbon: effects of functional groups and molecular size / N. Sirous, H. Fouad, L. Max // Adsorption Science & Technology. — 2002. — Vol. 20, № 1. — P. 1–15.
8. **Чайковская, О. Н.** Взаимодействие полициклических ароматических углеводородов с органическим веществом почв и водных осадков / О. Н. Чайковская, Л. В. Нечаев. — Томск : Изд. дом Томского гос. ун-та, 2017. — 124 с.
9. Практическое руководство по методам контроля качества сырья для производства углеродистых материалов. — М. : Минцветмет, 1982. — 143 с.
10. **Нечипоренко, А. П.** Донорно-акцепторные свойства поверхности твердофазных систем. Индикаторный метод / А. П. Нечипоренко. — СПб. : Лань, 2017. — 284 с. ■

Получено 17.10.18

© А. И. Солдатов, С. И. Боровик, 2019 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

ISMANAM

г. Ченнаи, Индия
8–12 июля 2019 г.

<https://mme.iitm.ac.in/ismanam2019>



CHENNAI



INDIAN
INSTITUTE
OF
TECHNOLOGY
MADRAS

