

Потенциометрическое определение КИСЛОТНЫХ функциональных групп НА ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ

Методом потенциометрического титрования определено количество кислородсодержащих функциональных групп на поверхности промышленных активных углей. Установлено, что количество групп зависит от типа сырья, способов получения активных углей. Показано, что распределение функциональных групп зависит не только от сырья, но и величины удельной поверхности исследуемых промышленных образцов.

Введение

Химия поверхности углеродных сорбентов имеет существенное значение при их использовании в качестве адсорбентов. Методом потенциометрического титрования были определены кислородсодержащие функциональные группы (КФГ) кислотного типа (карбоксильные, лактонные и фенольные) на поверхности различных углеродных адсорбентов. Были исследованы промышленные активные угли (АУ) марок АГ-ОВ-1, СКД-515, КАД-М, АГ-2, АГ-5, АБГ и Пуrolат-Актив. В результате исследования определено количество специфических КФГ на поверхности адсорбентов.

Многочисленные исследования адсорбционных процессов, протекающих в водных растворах на поверхности углеродных сорбентов, свидетельствуют о том, что большое значение имеют не только параметры пористой структуры твёрдой поверхности (удельная поверхность мезопор, предельный объём и размеры микропор), но и присутствие на поверхности адсорбентов различных функциональных групп. Из литературных источников [1, 2] известно о влиянии поверхностных функциональных групп углеродных сорбентов на адсорбцию органических соединений из водных растворов, о роли карбоксильных групп в качестве адсорбционных центров. В связи с этим необходимо

Н.А. Самойлова*,

доцент кафедры
«Аналитическая
химия и экология»,
Кемеровский
технологический
институт пищевой
промышленности



было определить количество КФГ кислотного типа, которые находятся на поверхности исследуемых АУ для того, чтобы использовать полученные данные для объяснения влияния КФГ на процесс адсорбции органических веществ из водных растворов с использованием АУ и выбора углеродного сорбента.

Для определения поверхностных кислородсодержащих групп углеродных сорбентов применяются разнообразные методы – спектрофотометрия в УФ и видимой областях спектра, ИК-спектроскопия, полярография и потенциометрия [3]. Наиболее доступным и часто используемым методом является селективная нейтрализация поверхностных групп щелочными растворами – гидроксидом натрия, карбонатом натрия и гидрокарбонатом натрия, которые в статических условиях избирательно взаимодействуют с определенными функциональными группами на поверхности АУ, образуя карбоксилаты и феноляты [4]. Количество поверхностных КФГ кислотного типа на поверхности

* Адрес для корреспонденции: sakosana@rambler.ru

углеродных сорбентов определяется исходя из предположения, что при взаимодействии с раствором гидроксида натрия нейтрализуются карбоксильные, фенольные и лактонные группы; с раствором карбоната натрия взаимодействуют карбоксильные и лактонные группы; и только раствором гидрокарбоната натрия нейтрализуются карбоксильные группы.

Целью настоящей работы являлось определение количества КФГ кислотного типа на поверхности исследуемых углеродных сорбентов.

Материалы и методы исследования

В качестве объекта исследования были выбраны промышленные АУ на каменноугольной основе различных марок: КАД-М, АГ-ОВ-1, АГ-2, АГ-5, СКД-515 (ОАО «Сорбент», г. Пермь), буроголистый полукочк марки АБГ (ЗАО «Карбоника-Ф», г. Красноярск) и антрацит марки Пуролат-Актив (ОАО «Заря» совместно с ФГУП «НПО «Неорганика» и ООО ПКФ «Синтез», г. Электросталь). Краткая характеристика пористой структуры исследуемых углеродных сорбентов представлена на основе источников [2, 4-6] (табл. 1).

Для определения содержания КФГ кислотного типа на поверхности АУ различных марок было использовано потенциметрическое титрование, которое проводили на приборе Мультитест ИПЛ-101-1 со стеклянным электродом марки ЭСЛ-45-11. Эксперименты по определению КФГ на углеродном материале осуществляли следующим образом: аналитическую навеску абсолютно сухого исследуемого углеродного сорбента помещали в соответствующий щелочной раствор (NaOH,

Ключевые слова: кислородсодержащие функциональные группы кислотного типа, активные угли

NaHCO₃ или Na₂CO₃) заданного объёма и концентрации. Время контакта раствора с адсорбентом составляло 24 ч при периодическом встряхивании, затем сорбент отфильтровывали. Аликвотную часть фильтрата титровали раствором соляной кислоты с молярной концентрацией эквивалентов, равной 0,10 моль/дм³

Количество поверхностных функциональных групп рассчитывали по формуле:

$$n_{\text{КФГ}} = \frac{(V_0 - V) \times C_{\text{ЭКВ}}(\text{HCl}) \times V_{\text{осн}}}{m \times 1000 \times V_0}$$

где n – количество вещества эквивалентов КФГ, ммоль-экв/г;

V_0 и V – объёмы титранта (HCl), использованного при титровании щелочных реагентов до и после нейтрализации поверхностных групп, соответственно, см³;

$V_{\text{осн}}$ – первоначальный объём раствора щелочного реагента, взятый для нейтрализации соответствующих КФГ, см³;

$V_{\text{ал}}$ – объём фильтрата, взятый на титрование, см³;

$C_{\text{ЭКВ}}(\text{HCl})$ – молярная концентрация эквивалентов соляной кислоты, моль/дм³;

Общее количество КФГ кислотного типа определяли по данным ионного обмена с раствором NaOH, карбоксильных групп – ионным обменом с раствором NaHCO₃. Количество лактонных групп (ммоль-экв/г) рассчитывали по разнице между общим количеством карбоксильных и лактонных групп и количеством карбоксильных групп.

$$n_{\text{л.г.}} = \sum n_{\text{л.г.+к.г.}} - \sum n_{\text{к.г.}}$$

Количество фенольных групп (ммоль-экв/г) на поверхности АУ рассчитывали путём

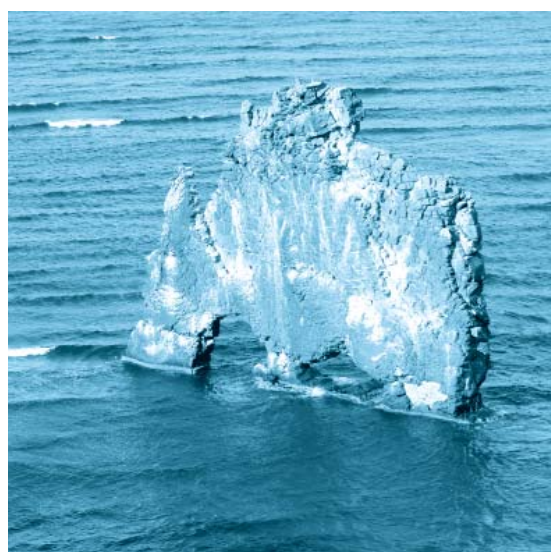


Таблица 1

Параметры пористой структуры исследуемых углеродных сорбентов

Марка АУ	Параметры				
	V _{БЭТ(микро)} , см ³ /г	V _{БЭТ(мезо)} , см ³ /г	V _{БЭТ(макро)} , см ³ /г	VΣ пор, см ³ /г	S _{БЭТ} , м ² /г
КАД-М	0,26	0,04	0,30	0,60	600
АГ-2	0,30	0,05	0,25	0,60	820
АГ-5	0,32	0,14	0,46	0,92	925,1
СКД-515	0,24	0,38	0,61	0,85	780
АГ-ОВ-1	0,32	0,12	–	0,44	766
АБГ	0,20	0,25	0,12	0,57	485
Пуролат-актив	0,18	0,05	0,01	0,24	800

Таблица 2

Содержание кислородсодержащих функциональных групп

Марка АУ	карбоксильные группы		лактонные группы		фенольные группы		общее содержание кислотных групп, ммоль-экв/г
	ммоль-экв/г	ммоль-экв/м ²	ммоль-экв/г	ммоль-экв/м ²	ммоль-экв/г	ммоль-экв/м ²	
КАД-М	0,120	0,020	0,245	0,042	0,31	0,052	0,68
АГ-ОВ-1	0,03	0,003	0,025	0,003	0,39	0,051	0,44
АБГ	0,05	0,010	0,05	0,010	0,31	0,064	0,41
СКД-515	0,05	0,006	0,025	0,003	0,32	0,040	0,40
АГ-5	0,04	0,004	0,06	0,007	0,10	0,011	0,20
АГ-2	0,06	0,008	0,04	0,005	0,08	0,010	0,18
Пуролат-Актив	0,03	0,008	0,03	0,008	0,07	0,020	0,133

вычитания из общего количества КФГ суммарного содержания карбоксильных и лактонных групп.

$$n_{\text{ф.г.}} = \sum n_{\text{кфг.}} - \sum n_{\text{л.г.+к.г.}}$$

Результаты и их обсуждение

Результаты расчёта функциональных групп кислотного типа промышленных АУ (табл. 2) показывают, что больше всего кислородсодержащих (карбоксильных и фенольных функциональных групп) находится на поверхности углей марок КАД-молотый и АГ-ОВ-01 – 0,43; 0,42 ммоль-экв/г, соответственно), несколько меньше на поверхности углей марок СКД 515 и АБГ (0,37 и 0,36 ммоль-экв/г, соответственно), меньше – на углях марок АГ-2, АГ-5 и Пуролат-Актив (0,14; 0,14 и 0,10 ммоль-экв/г). Следует также отметить, что и по суммарному содержанию КФГ кислотного типа больше всего приходится на АУ марки КАД-молотый (0,68 ммоль-экв/г), а меньше на Пуролат-Актив (0,13 ммоль-экв/г). Такое различие, вероятно, можно объяснить особенностями строения углеродных сорбентов и типом сырья.

Известно [2], что присутствие в структуре углей функциональных групп с активными атомами водорода, в частности, карбоксильной, определяет ионообменные свойства углей, наличие лактонных групп – склонность к гидролитическому распаду, наличие слабокислотных фенольных групп совместно с карбоксильными группами определяют кислотные свойства поверхности. Согласно полученным результатам (табл.2), все изучаемые промышленные АУ были условно разделены на три группы: сильноокисленные (КАД-М), среднеокисленные (АГ-ОВ-01, СКД-515, АБГ) и слабоокисленные (АГ-2,

АГ-5 и Пуролат-Актив). Несмотря на различие в сырье во второй и третьей группах количество КФГ кислотного типа в группах практически близки, и это можно объяснить тем, что формирование различных функциональных групп на поверхности происходит в процессе карбонизации и активации при получении АУ.

Известно, что сила кислотных центров, находящихся на поверхности углеродных сорбентов зависит от количества и взаимного расположения всех функциональных групп по отношению друг к другу. Поэтому важно было определить, сколько КФГ кислотного типа находится на 100 нм² поверхности сорбента. Зная количество КФГ кислотного типа (табл. 2) и удельную поверхность углеродного сорбента (табл. 1), было рассчитано количество функциональных групп кислотного типа, находящихся на 100 нм² удельной поверхности сорбента. На рис. 1 представлена диаграмма зависимости количества КФГ от марки АУ.

Полученные результаты показывают, что суммарное количество КФГ кислотного

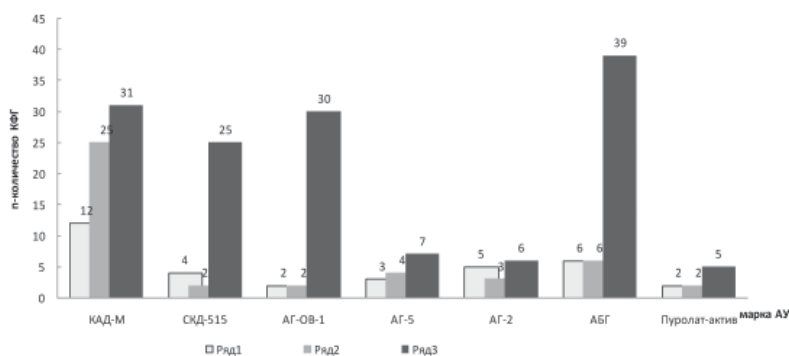
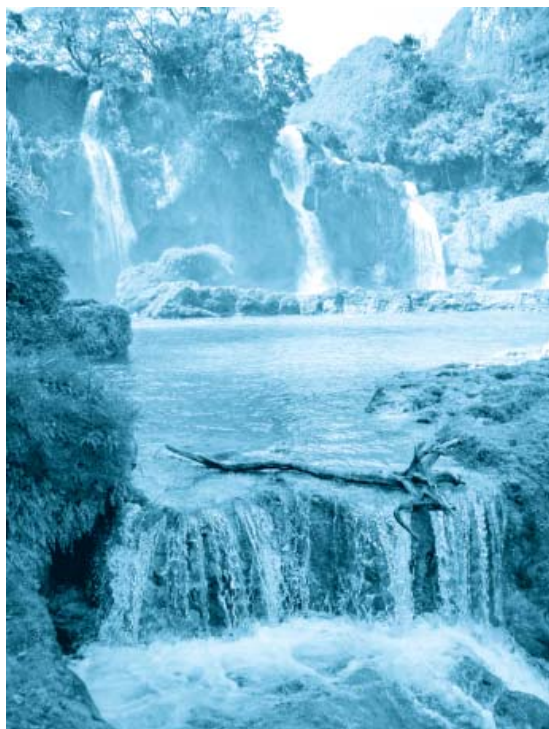


Рис. 1. Количество КФГ кислотного типа на 100 нм² поверхности активных углей.

- 1 ряд – количество карбоксильных групп;
- 2 ряд – количество лактонных групп;
- 3 ряд – количество фенольных групп.



типа, а также отдельных функциональных групп на изучаемых сорбентах зависит от величины площади поверхности ($S_{БЭТ}$, табл. 1). При этом больше всего КФГ кислотного типа приходится на АУ марки КАД-молотый (68), и меньше всего КФГ содержится на поверхности Пуrolат-Актив (9). Наибольшее количество фенольных групп находится на поверхности АУ марки АБГ, у которого, скорее всего, будут сильнее выражены слабокислотные свойства. Количество лактонных, карбоксильных и фенольных групп на образцах углей марок АГ-2, АГ-5 и Пуrolат-Актив незначительно и приблизительно одинаково, несмотря на различие в используемом сырье и способе получения сорбента.

Совокупность полученных результатов (табл. 2 и рис. 1) позволяет предположить, что количество кислотных центров, близость функциональных групп по отношению друг

другу на поверхности АУ может сказаться не только на ионообменных свойствах, но и на протекании адсорбционных процессов.

По количеству КФГ кислотного типа на 100 nm^2 поверхности АУ можно расположить в ряд: КАД-М < АБГ < СКД-515 < АГ-ОВ-1 < АГ-2 = АГ-5 < Пуrolат-Актив.

Заключение

Таким образом, полученные данные по изучаемым сорбентам можно использовать для изучения влияния КФГ как в целом, так и каждой функциональной группы на протекание адсорбционных процессов, в частности при изучении адсорбции органических соединений из воды, а также при выборе сорбента в водоподготовке.

Литература

1. Вартапетян Р.Ш. Механизм адсорбции молекул воды на углеродных адсорбентах / Р.Ш. Вартапетян, А.М. Полищук // Успехи химии. 1995. Т. 64. № 11. С. 1055-1072.
2. Когановский А.М.. Адсорбция органических веществ из воды / А.М. Когановский, Н.А. Клименко и др. Л.: Химия. 1990. 256 с.
3. Тарковская И.А. Окисленный уголь. Киев: Наукова думка. 1981. 200 с.
4. Беликов С.Е. Водоподготовка (справочник) М.: Аква-Терм. 2007. 240 с.
5. Юстратов В.П. Исследование структуры и термической устойчивости активных углей после обработки HCl адсорбции капралактамом / В.П. Юстратов, Т.А. Краснова, Т.В. Астракова, В.Ф. Юстратова // Химия и технология воды. 1998. Т. 1. № 1. С. 30-33.
6. Угли активные. Каталог, Черкассы: НИИТЭХИМ 1983, 16 с.

N.A. Samoylova

ACID FUNCTIONAL GROUP DETERMINATION ON CARBON SORBENT SURFACE BY POTENTIOMETER METHOD

Number of oxygen-containing functional groups of industrial carbon surface has been measured by potentiometric titration. It was shown

that the number of groups depends not only on the type of raw material, but also on the specific surface area of analyzed industrial samples.

Key words: acid functional groups, activated carbon