

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ТЕРМИЧЕСКИ ОКИСЛЕННЫХ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ

Исследовано влияние условий предварительного прогрева активного угля в окислительной атмосфере на изменение содержания кислорода и функциональный состав кислородсодержащих поверхностных групп.

Введение

Для очистки жидких сред (в том числе и малоконцентрированных водных растворов) широко используются сорбционные методы, при этом в качестве адсорбентов часто выбирают различные углеродные материалы. При использовании пористых адсорбентов для удаления поглощённых при хранении газообразных веществ и паров воды рекомендуется их предварительный прогрев. Температура прогрева углеродных материалов варьируется от 105 до 300 °С [1].

При термической обработке углеродных сорбентов в окислительной атмосфере (например, в присутствии кислорода воздуха), как и при любом окислительном модифицировании, возможно параллельное протекание двух процессов: деструкция органической части за счёт её окисления и образование непрочных соединений типа $SxOy$ благодаря хемосорбции кислорода. При этом отмечается [2], что структура образующихся фазовых оксидов должна зависеть от условий прогрева.

Поскольку адсорбционные, каталитические, ионообменные и химические свойства активных углей (АУ) зависят не только от структурных характеристик, но и состояния поверхности (в основном от наличия кислородсодержащих групп), необходимо учитывать процессы, происходящие при термической обработке адсорбентов.

Целью данной работы являлось изучение зависимости состояния поверхности АУ, т.е. изменения общего содержания кислорода и функционального состава кислородсодержащих поверхностных групп, от условий предварительного термического прогрева.

О.В. Беляева*,

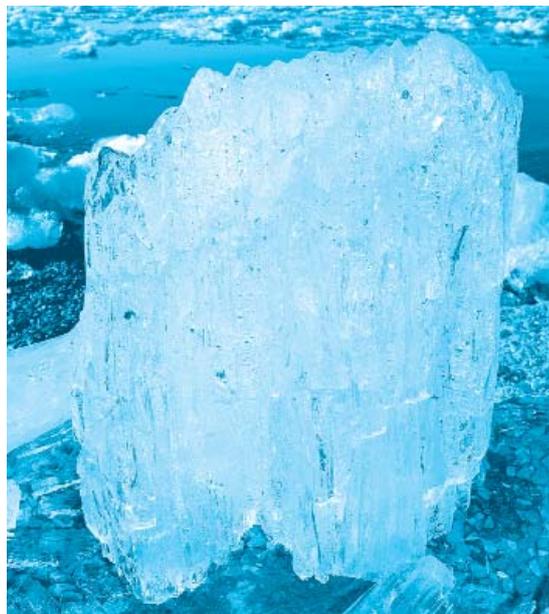
кандидат химических наук, доцент, докторант кафедры аналитической химии и экологии, ФГБОУ ВПО Кемеровский технологический институт пищевой промышленности

Т.А. Краснова,

доктор технических наук, профессор, заслуженный эколог РФ, заведующая кафедрой аналитической химии и экологии, ФГБОУ ВПО Кемеровский технологический институт пищевой промышленности

Н.С. Голубева,

старший преподаватель кафедры аналитической химии и экологии, ФГБОУ ВПО Кемеровский технологический институт пищевой промышленности



Материалы и методы исследования

Объектом исследования был выбран активный уголь марки АГ-ОВ-1 (НПО «Сорбент», г. Пермь), который предварительно отмывался дистиллированной водой от пылевых фракций и высушивался до воздушно-сухого состояния (образец I). Затем одна часть подготовленного таким образом АУ подвергалась прогреву в термостатируемом шкафу с принудительной вентиляцией при $120 \pm 1,0$ °С в течение 8 ч (образец II), а другая – при $250 \pm 1,0$ °С в течение 5 ч (образец III).

Интервал возможных температур предварительной термической обработки выбирался согласно данным термогравиметрических исследований. Дифференциальные кривые потери массы (ДТГ) (дать расшифровку) регистрировались на дериватографе марки NETZSCH STA 409 PG/PC с масс-спектрометрической приставкой в интервале температур 20-400 °С со скоростью подъёма

* Адрес для корреспонденции: ecolog1528@yandex.ru

температуры 2,5 град/мин в атмосфере кислородно-гелиевой смеси с содержанием кислорода 21 % (имитация воздуха).

ИК-спектры диффузного отражения (ИК ДОФП-спектры) регистрировали на Фурье-спектрометре System 2000 (Perkin-Elmer). Образцы АУ исследовались без предварительного разрушения, число сканов спектра 50. Полученные спектры подвергались преобразованию Кубелки-Мунка с помощью прилагаемого к прибору программного пакета IRDM.

Изменение общего содержания кислорода, входящего в состав органической части АУ, изучалось по данным элементного анализа и рассчитывалось по разности общего количества органического вещества и суммы элементов С, Н и N.

Содержание кислорода в "активной" форме рассчитывали по сумме его количества в виде карбоксильных, лактонных, фенольных и карбонильных групп, в "неактивной" форме – по разнице между общим количеством и количеством "активного" кислорода. Количество карбонильных (альдегидные и кетонные) групп определяли по реакции с гидроксилами солянокислым, карбоксильных, лактонных и фенольных групп – потенциометрическим титрованием по Бёму [3, 4].

Результаты и их обсуждение

Предварительные термогравиметрические исследования показали (рис. 1), что в интервале температур до 110 °С происходит удаление поверхностной влаги. Процесс горения адсорбента начинается при температуре 310 °С и более интенсивно про-

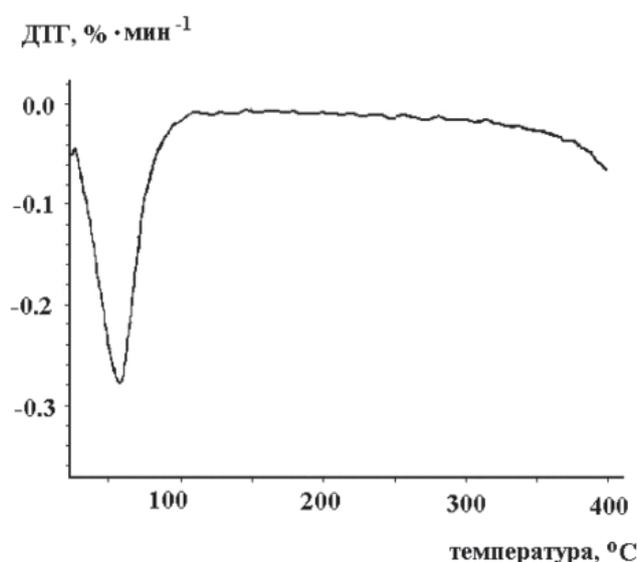


Рис. 1. Дифференциальная кривая потери массы активного угля марки АГ-ОВ-1 в кислородно-гелиевой атмосфере.

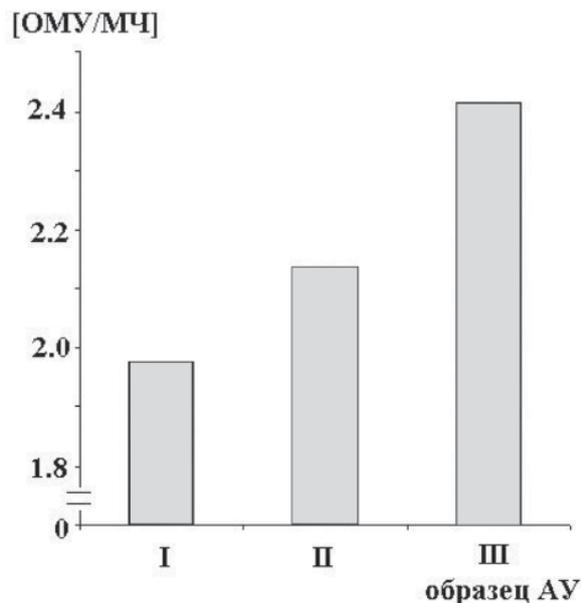


Рис. 2. Изменение соотношения органической массы (ОМУ) и минеральной части (МУ) активного угля [ОМУ/МУ] марки АГ-ОВ-1 в результате термического окисления.

текает при температурах выше 350 °С. В интервале температур 110-310 °С заметных изменений массы АУ не наблюдается. Поэтому для предварительного термического прогрева адсорбента были выбраны температуры 120 и 250 °С.

Согласно результатам элементного анализа, в выбранных экспериментальных условиях термической обработки процесс формирования поверхностных групп кислорода преобладает над процессом деструкции углеродной поверхности. Об этом свидетельствуют как рост доли органической массы угля (ОМУ) (рис. 2), так и увеличение общего содержания кислорода (рис. 3). При температуре 120 °С доля общего кислорода возрастает незначительно (в пределах 5 %), тогда как его прирост при 250 °С составляет около 80 %.

ИК ДОФП – спектры образцов АУ представлены на рис. 4. Термическая обработка повышает относительную интенсивность полос при 3010 см⁻¹ и 2920 см⁻¹ (валентные колебания -С-Н связи ароматических и алифатических групп, соответственно), что в совокупности с ростом интенсивности при 800 см⁻¹ позволяет предположить изменение соотношения заместителей бензольного кольца. Этот процесс активнее протекает при 120 °С. Для всех термически окисленных образцов появляется полоса при 1130 см⁻¹ (-С-О- связь простых эфиров), отсутствующая у промышленного АУ. Интенсивность колебаний >С=О ангидридов (1950 см⁻¹) растёт, а -С-О- связей сложных эфиров (1275 и 1050 см⁻¹) уменьшается.

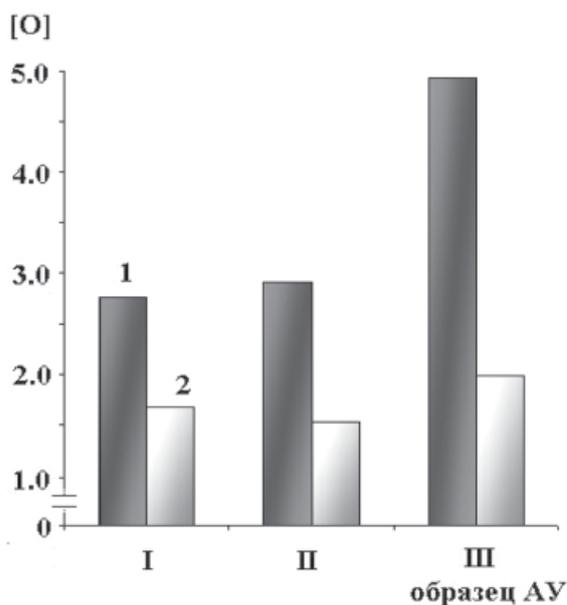


Рис. 3. Изменение содержания кислорода [O] (масс. % от ОМУ) активного угля марки АГ-ОВ-1 в результате термического окисления: 1- общего; 2- активного.

Увеличивается интенсивность полос при 3500 см^{-1} (-O-H связь в составе карбоксильных и фенольных групп), 1730 см^{-1} (>C=O связь карбоксильной группы) и 1670 см^{-1} (>C=O связь карбонильной/хиноидной групп). Можно предположить, что прогрев приводит не только к дегидратации поверхности АУ, но и частичной конверсии поверхностных групп кислорода.

Ключевые слова:

активные угли,
термическая
обработка,
состояние
поверхности

Сопоставление данных элементного анализа с результатами количественного определения поверхностных групп кислорода показало, что прогрев при любой температуре приводит к росту преимущественно "неактивного" кислорода (рис. 3). При этом для образца II общее содержание "активного" кислорода уменьшается.

Исследования функционального группового состава "активного" кислорода (рис. 5) показали более глубокие различия воздействия кислорода воздуха при повышенной температуре на углеродную поверхность. Модифицирование практически не изменяет содержания титруемых карбонильных групп (рис. 5 б). Прогрев при $120\text{ }^\circ\text{C}$ не изменяет содержания лактонных (слабокислотных) групп, однако количество фенольных групп резко снижается. Обработка при $250\text{ }^\circ\text{C}$ повышает содержание фенольных групп по сравнению как с образцом II, так и с исходным АУ, при этом доля лактонных групп снижается. Содержание карбоксильных групп с изменением температуры окисления монотонно возрастает (рис. 5 а). Совокупность данных титрования и ИК-спектроскопии позволяет предположить, что при температуре $120\text{ }^\circ\text{C}$ происходит, в основном, дегидратация поверхностных групп с образованием простой эфирной связи, тогда как при $250\text{ }^\circ\text{C}$ преобладает процесс окисления углеродной поверхности с образованием хиноидных групп.

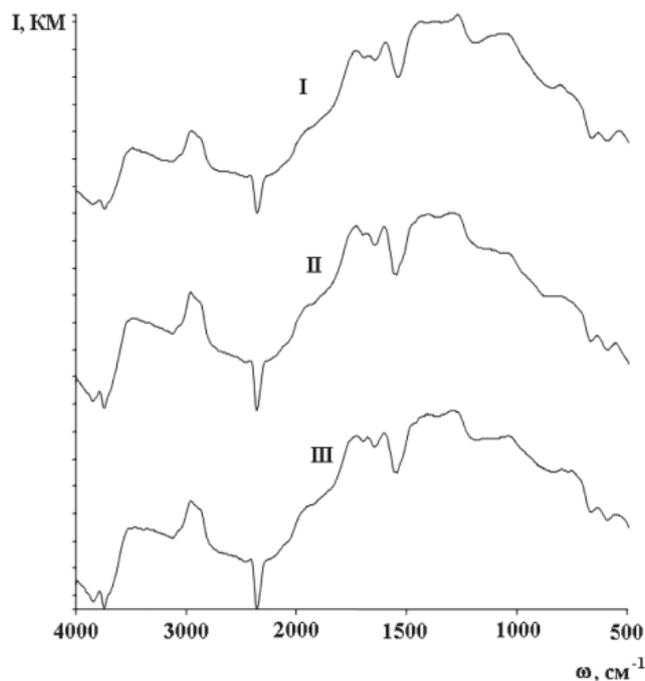
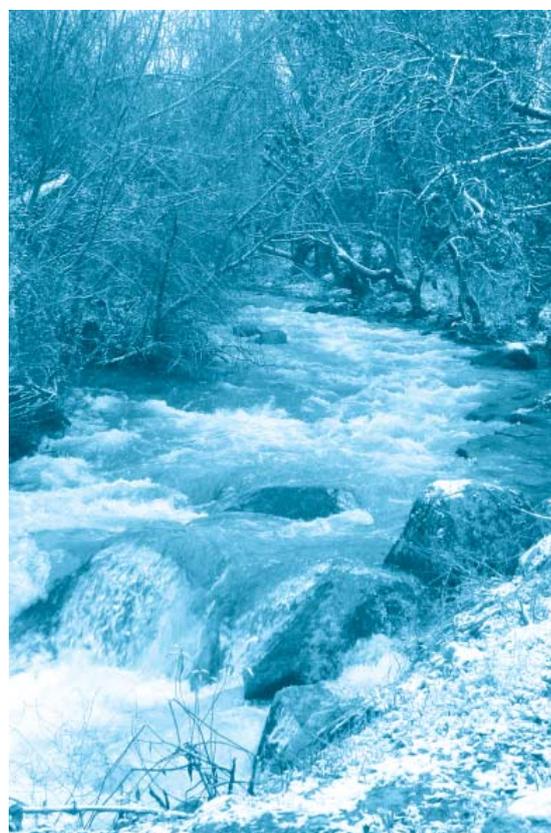


Рис. 4. ИК ДОФП – спектры образцов активного угля марки АГ-ОВ-1: I – исходного; II – прогретого при $120\text{ }^\circ\text{C}$; III – прогретого при $250\text{ }^\circ\text{C}$.



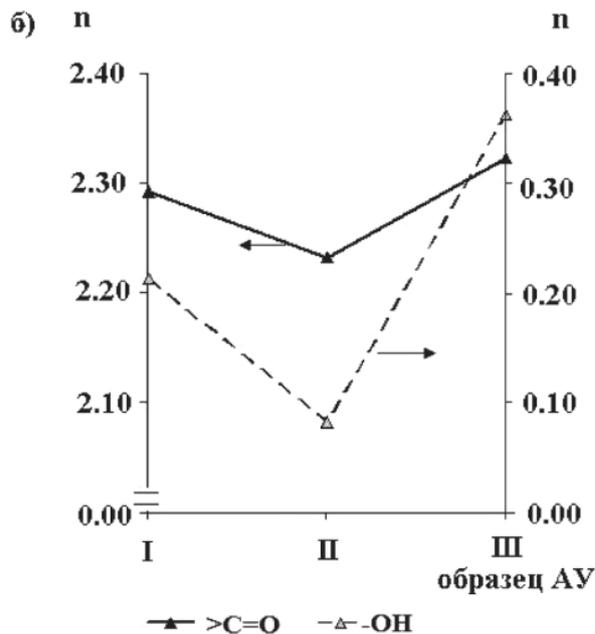
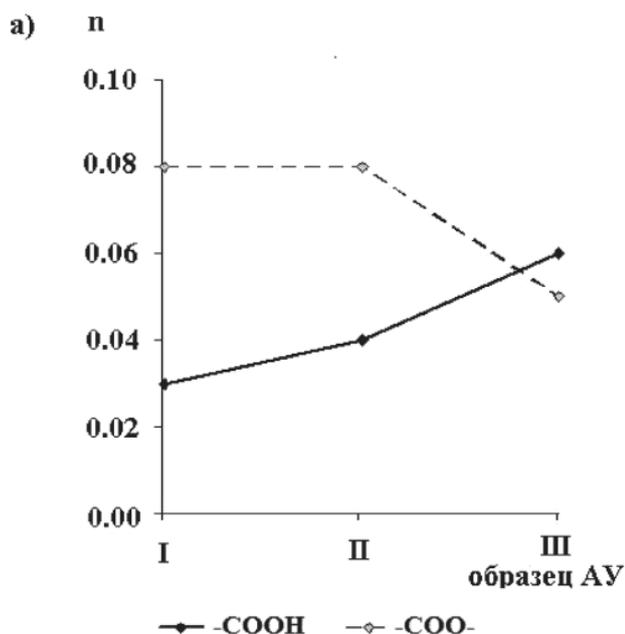


Рис. 5. Изменение функционального группового состава "активного" кислорода n (ммоль-экв/г) АУ марки АГ-ОВ-1 в результате термического окисления: а – карбоксильные и лактонные группы; б – карбонильные и фенольные группы.

Заключение

Предварительная термическая обработка АУ изменяет состояние его поверхности. Функциональный групповой состав поверхностных кислородсодержащих групп (КФГ) зависит от температуры прогрева. Накопление КФГ как в виде "неактивного" (простые эфирные и хиноидные структуры), так и "активного" кислорода, наиболее интенсивно протекает при температуре 250 °С. Термическое окисление при данной температуре повышает содержание карбоксильных и фенольных групп. Можно предположить, что данная обработка благоприятно сказывается на адсорбции из водных раство-

ров азотсодержащих органических веществ, содержащих аминный азот. Наличие неподелённой пары электронов азота может приводить к образованию водородной связи с карбоксильными и фенольными поверхностными группами АУ.

Литература

1. Смирнов А.Д. Сорбционная очистка воды. Л.: Химия. 1982. С. 28-32.
2. Тарковская И.А. Окисленный уголь. Киев: Наукова думка. 1981. 200 с.
3. Черонис Н.Д. Микро- и полумикрометоды органического функционального анализа / Н.Д. Черонис, Г.С. Ма. М.: Химия, 1973. С. 463-465.
4. Boehm H.P. Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment // Carbon. 2002. V. 40. № 1. P. 145-149.

O.V. Belyaeva, T.A. Krasnova, N.S. Golubeva

THERMALLY OXIDIZED ACTIVATED CARBONS: INVESTIGATION OF SURFACE

The effect of prior heating of activated carbon in an oxidizing atmosphere, changing the oxygen content and the

functional composition of surface groups has been analyzed.

Key words: activated carbon, thermal treatment, surface condition