

DOI: 10.26730/1999-4125-2018-5-83-89

УДК 66.094.3-926.214

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ОЗОНИРОВАНИЕ УГЛЕРОДНОГО СОРБЕНТА

LOW-TEMPERATURE OZONATION OF CARBON SORBENT

Михайлова Екатерина Сергеевна^{1, 2}

канд. хим. наук, ассистент, e-mail: e_s_mihaylova@mail.ru

Mikhaylova Ekaterina S.^{1, 2}

PhD (Chemical), assistant

Федорова Наталья Ивановна¹,

канд. хим. наук, вед. науч. сотрудник, e-mail: FedorovaNI@iccms.sbras.ru

Fedorova Natalia I.¹

PhD (Chemical), Leading researcher

Исмагилов Зинфер Ришатович^{1, 2}

член-корреспондент РАН, заведующий кафедрой, e-mail: ZinferI@mail.ru

Ismagilov Zinfer R.^{1, 2}

Corresponding member of the Russian Academy of Sciences, Head of the department

¹Институт углехимии и химического материаловедения ФИЦ УУХ СО РАН, 650000, Россия, г. Кемерово, просп. Советский, 18

¹Institute of Coal Chemistry and Material Science SB RAS, 650000, Kemerovo, Sovietsky Av., 18, Russian Federation

²Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева, 650000, Россия, г. Кемерово, ул. Весенняя, 28

²T.F. Gorbachev Kuzbass State Technical University, 28 ul. Vesennyaya, Kemerovo, 650000, Russian Federation

Аннотация: Актуальность работы: Адсорбционные, ионообменные и химические свойства сорбентов зависят от наличия на их поверхности различных кислородсодержащих функциональных групп, которые образуются в процессе активации окислителями различного рода. При окислении углеродной поверхности протекают процессы как окислительной деструкции органического вещества, так и образования поверхностных соединений кислорода.

В настоящей работе представлены результаты исследования изменения текстурных и физико-химических свойств поверхности углеродного сорбента после окислительного модифицирования озоном.

Для исследования использовался образец углеродного сорбента, полученный на основе длиннопламенного угля. Модифицирование поверхности углеродного сорбента проводили при различном времени контакта с озон-кислородной смесью.

Методы исследования: метод низкотемпературной адсорбции азота, ИК-спектроскопия.

Результаты: Озонирование углеродных сорбентов является эффективным методом, позволяющим модифицировать его структурные характеристики. Окисление озон-кислородной смесью приводит к увеличению площади поверхности, в основном, за счет роста микро- и мезопор. При этом, по данным ИК-спектроскопии, наблюдается увеличение кислородсодержащих групп на поверхности сорбента.

Ключевые слова: сорбент, озонирование, озон, окисление

Abstract: Adsorption, ion-exchange and chemical properties of sorbents depend on the presence on their surface of various oxygen-containing functional groups, which are formed in the process of activation by oxidizers of various kinds. During the oxidation of the carbon surface, both the oxidative destruction of organic matter and the formation of surface oxygen compounds take place.

In this paper, we present the results of a study of the change in texture and physicochemical properties of the surface of a carbon sorbent after oxidative modification by ozone.

A carbon sorbent sample obtained on the basis of long-flame coal was used for the study. Modification of the surface of the carbon sorbent was carried out at different contact times with the ozone-oxygen mixture.

Methods: low-temperature nitrogen adsorption, IR spectroscopy.

Results: Ozonization of carbon sorbents is an effective method that allows to modify its structural character-

istics. Oxidation with an ozone-oxygen mixture leads to an increase in the surface area, mainly due to the growth of micro- and mesopores. At the same time, according to IR spectroscopy, there is an increase in oxygen-containing groups on the surface of the sorbent.

Key words: sorbent, ozonation, ozone, oxidation

Проблема загрязнения природной среды в последнее время актуальна во всем мире. Стремительное развитие промышленности, увеличение числа автомобилей, использование воды в сельском хозяйстве приводит к повышенному загрязнению водных объектов. Для очистки водных сред широко используют различные углеродные сорбенты. При выборе сорбентов большую роль играют показатели удельной поверхности, объем пор, а также наличие на поверхности сорбента кислородсодержащих групп [1,2].

Для изменения структурных и физико-химических свойств углеродных сорбентов, а также улучшения их сорбционных свойств применяют различные методы окисления [3,4], такие как окисление азотной и серной кислотой [5], кислородом воздуха, пероксидом водорода [6].

Перспективным, но недостаточно изученным, является метод окисления озоном [7-13]. Окисление озон-кислородной смесью обладает рядом преимуществ: процесс может осуществляться при низких концентрациях озона, комнатной температуре и атмосферном давлении, при этом не образуются токсичные отходы.

Цель работы – исследование влияния окисления озоном на структуру и свойства углеродных сорбентов.

В качестве объекта исследований был выбран углеродный сорбент, полученный в процессе среднетемпературной (750°C) карбонизации длин-

нопламенного угля. Озонирование образца сорбента (навеска 5 г) проводили в термостатируемом вращающемся реакторе при температуре 25°C, с непрерывной подачей озон-кислородной смеси (скорость потока 15 л/час, концентрация озона 30 мг/л).

Озон-кислородную смесь получали традиционным способом в газовом разряде барьерного типа в озонаторе ОГВК-02К фирмы МЭЛП (Санкт-Петербург) с производительностью по озону до 2 г/час. Синтез озона осуществлялся из баллонного кислорода. Концентрацию озона на входе и выходе из реактора определяли в непрерывном автоматическом режиме с помощью прибора ИКО-02.

По окончании озонирования сорбентов, промежуточные продукты реакции озона с поверхностными функциональными группами (озониды) разрушали термической обработкой при 120°C в течение 2 часов [14].

Удельную поверхность и пористую структуру образцов сорбентов до и после озонирования исследовали методом низкотемпературной адсорбции азота на приборе ASAP-2400 (Micromeritics Instrument Corporation, Norcross, GA, USA) после термовакuumной тренировки образцов при температуре 200°C и остаточном давлении ниже 0,001 мм рт. ст. Измерения изотермы адсорбции азота проводили при температуре жидкого азота 77 К в диапазоне относительного давления от 0,005 до

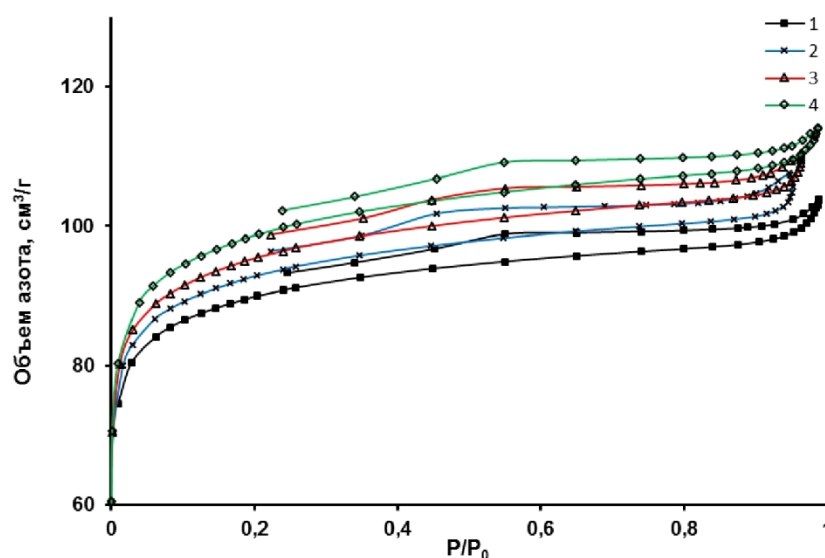


Рис.1. Изотермы адсорбции-десорбции азота образцами сорбентов: 1 – исходный; 2 – озонированный 1 час; 3 – озонированный 2 часа; 4 – озонированный 3 часа.

Fig.1. Isotherms of nitrogen adsorption-desorption of sorbent samples: 1 – initial; 2 – ozonated 1 hour; 3 – ozonated 2 hours; 4 – ozonated 3 hours.

Таблица 1. Характеристика образцов сорбентов
 Table 1. Characteristics of samples of sorbents

№ образца	образец	Удельная поверхность $S_{\text{ВЕТ}}$, м ² /г	Общий объем пор V_{Σ} , см ³ /г	Объемы, см ³ /г			Относительное содержание, %			$D_{\text{ср}}$, нм
				$V_{\text{микро}}$	$V_{\text{мезо}}$	$V_{\text{макро}}$	$V_{\text{микро}}/V_{\Sigma}$	$V_{\text{мезо}}/V_{\Sigma}$	$V_{\text{макро}}/V_{\Sigma}$	
1	Исходный сорбент	303	0,159	0,107	0,025	0,027	67,3	15,7	17,0	0,21
2	Озонированный 1 час	351	0,164	0,109	0,028	0,027	66,5	17,1	16,4	0,19
3	Озонированный 2 часа	360	0,168	0,110	0,029	0,029	65,5	17,3	17,2	0,19
4	Озонированный 3 часа	371	0,175	0,114	0,029	0,032	65,1	16,6	18,3	0,19

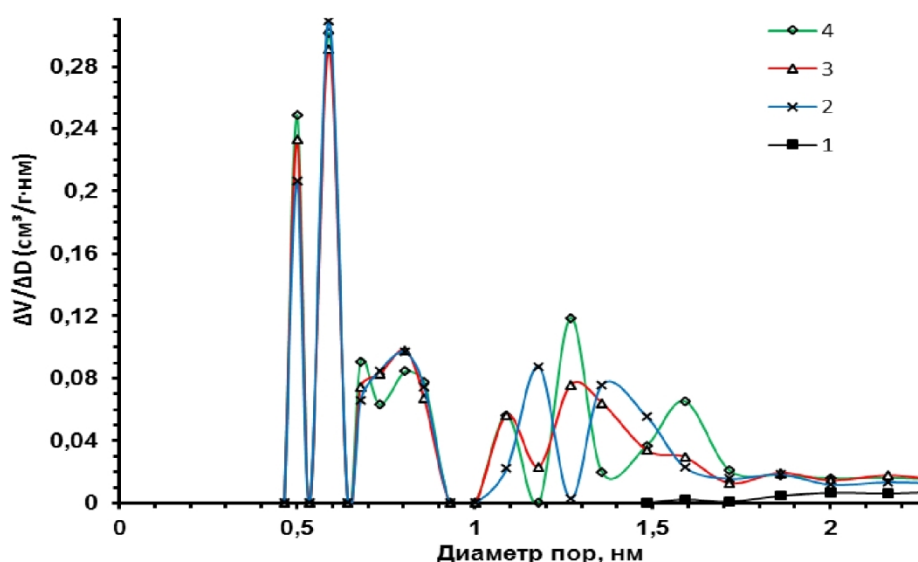


Рис.2. Кривые распределения микропор по размерам, рассчитанные методом NL DFT, для образцов сорбентов: 1 – исходный; 2 – озонированный 1 час; 3 – озонированный 2 часа; 4 – озонированный 3 часа.

Fig.2. The curves of the distribution of micropores according to the sizes of sorbent samples calculated by the NL DFT method: 1-initial; 2 – ozonated 1 hour; 3 – ozonated 2 hours; 4 – ozonated 3 hours.

0,99. Данные были обработаны по методу Брунауэра – Эммета – Теллера (БЭТ) с расчетом удельной площади поверхности (АБЭТ, м²/г) и среднего диаметра пор ($D_{\text{ср}}$, нм). Суммарный объем пор (V_{Σ} , см³/г) рассчитывали по максимальному заполнению пор. Для данной серии образцов заполнение пор в диапазоне до 150 нм рассчитывали при точке $P/P_0 = 0,99$. Для получения дифференциального распределения пор по размеру и определения эффективного диаметра пор ($D_{\text{эф}}$, нм) были использованы данные метода Барретта – Джойнера – Халенды (метод ВЖН). [15].

ИК-спектры образцы углей в виде таблеток с KBr регистрировали на Фурье-спектрометре «Инфралюм-ФТ-801» в области 550-4000 см⁻¹. При определении оптической плотности полос в качестве базовой линии принимали прямую, проведенную между максимума пропускания в области 650 и 1800 см⁻¹. Затем оптическую плотность полос нормировали по полосе 1465 см⁻¹ [16,17].

Обработка образца сорбентов озон-кислородной смесью приводит к приросту его массы за счет образования кислородсодержащих соединений на его поверхности. Поглощение озон-

на (при его концентрации 30 мг/л) не превышало 20%.

Типичная изотерма адсорбции-десорбции азота образцами изученных сорбентов приведены на рисунке 1. Определено, что наибольшей адсорбционной ёмкостью по азоту в области низких относительных давлений обладает сорбент, полученный после 3-х часов окислительного воздействия, что может свидетельствовать о более высоких значениях его удельной поверхности по сравнению с остальными образцами.

Параметры пористой структуры, рассчитанные по изотермам адсорбции-десорбции азота, для исходного и озонированных образцов приведены в таблице 1. Удельная поверхность исходного образца составляет величину 303 м²/г и общий объём пор 0,159 см³/г. При модифицировании поверхности путем окисления озоном происходит увеличение удельной поверхности, максимальный прирост которой отмечается после 1 ч воздействия, а также отмечается развитие мезопористости и некоторое снижение объёма микропор.

Полученные кривые распределения микропор по размерам в рамках метода теории нелокального функционала плотности (*NL DFT*) имеют полимодальный характер и демонстрируют три выраженные области микропор: 0,5-0,7 нм (область ультрамикропор), 0,7-0,9 нм и 1,0-1,7 нм (область супермикропор). При этом, в исходном сорбенте отсутствует область ультрамикропор.

Для всех озонированных образцов микропоры неоднородны и имеют широкое распределение по размерам: от ультрамикропор до супермикропор в общепринятом интервале микропор 0,4-1,7 нм (рис. 2). Наибольшим количеством ультрамикропор обладает образец сорбента, озонированный в

течении 1 часа.

Увеличение времени озонирования приводит к росту относительного количества мезопор. Полученные кривые распределения мезопор по размерам, рассчитанные методом ВЖН, имеют преимущественно бимодальное распределение. В основном, поровое пространство образовано за счет мелких мезопор диаметром 2,5 -5 нм с максимумом на кривых распределения пор по размерам при 3 нм, и порами с размером 10-35 нм (рис.3). При этом, наибольшим объемом пор характеризуется образец сорбента, полученный при озонировании в течение 1 часа. Увеличение времени озонирования, по всей видимости, ведет к развитию деструктивных окислительных процессов на поверхности микропор, способствуя их дальнейшему увеличению до размера мезопор небольшого диаметра.

Для выявления влияния окислительного воздействия озоном на состав и содержание функциональных групп на поверхности сорбента было проведено их ИК-спектральное исследование, результаты которого приведены в таблице 2.

Анализ полученных данных показал, что в течение всего времени озонирования снижается интенсивность полос поглощения метильных и метиленовых групп при 2925 и 2858 см⁻¹ (табл. 2), что указывает на окисление алифатических фрагментов органической массы сорбента. С увеличением времени озонирования растет интенсивность полос при 1740 и 1700 см⁻¹, соответствующая карбонильным группам карбоновых кислот и кетонов (1740-1700 см⁻¹) (табл.2). После 3-х часов озонирования отмечается значительный рост интенсивности полосы поглощения в области с максимумом 1230 см⁻¹, характеризующей различные – С-

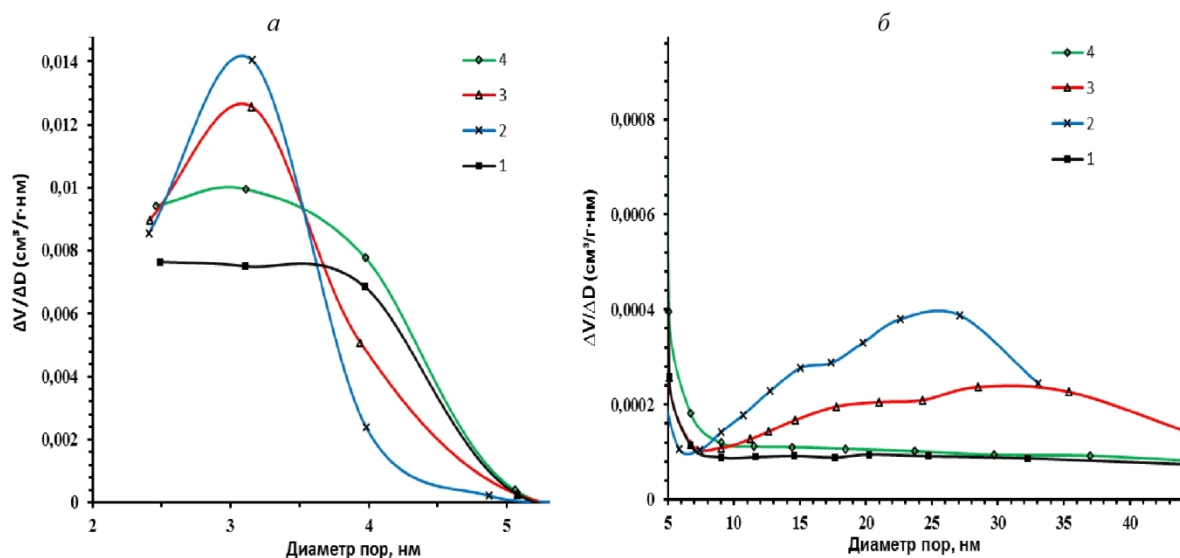


Рис.3. Кривые распределения мезопор по размерам (а- 2-5 нм, б-5-40 нм), рассчитанные методом ВЖН, для образцов сорбентов: 1 – исходный; 2 – озонированный 1 час; 3 – озонированный 2 часа; 4 – озонированный 3 часа.

Fig.3. The mesopore distribution curves for the sizes (а- 2-5 nm, б-5-40 nm) of sorbent samples calculated by the BJH method: 1-initial; 2 – ozonated 1 hour; 3 – ozonated 2 hours; 4 – ozonated 3 hours.

Таблица 2. Относительная интенсивность полос поглощения (ν), нормированная по полосе 1465 см^{-1}
 Table 2. Relative intensity of absorption bands (ν), normalized for the band 1465 см^{-1}

№ п/п	Полоса поглощения ν , см^{-1}										$D_{3030}/$ D_{2925}
	3450	3030	2925	1740	1700	1630	1230	1060	1030	800	
1	20,00	0,60	3,72	0,74	0,65	6,98	0,56	0,74	0	0,19	0,16
2	6,74	0,13	1,28	0,70	0,46	2,04	0,30	0,32	0,33	0,30	0,03
3	4,29	0,14	1,67	0,89	0,46	1,04	0,36	1,07	1,07	0,46	0,23
4	15,11	0,72	0,65	9,42	1,43	6,76	1,22	2,15	2,15	0,43	0,32

О-связи в фенильных группах ($1300 - 1150\text{ см}^{-1}$), в ароматических эфирах ($1100-1030\text{ см}^{-1}$), пероксидах ($1000-820\text{ см}^{-1}$) и эпоксидах.

Образование эпокси-групп является результатом непосредственного присоединения атомарного кислорода, образующегося при распаде озона, по двойной связи углерод-углерод. Усиливается полоса поглощения 800 см^{-1} , которая находится в области ($799-900\text{ см}^{-1}$) внеплоскостных деформационных колебаний С-Н-связей в ароматических системах и многоядерных конденсированных ароматических системах. В целом, отмеченные изменения в ИК-спектрах озонированных образцов сорбентов можно интерпретировать как усиление полисопряжения ароматических структур в органической массе сорбента вследствие озонирования, на что косвенно указывает увеличение параметра D_{3030}/D_{2925} , характеризующий ароматичность исследуемого объекта.

Таким образом, полученные результаты показывают, что озонирование углеродных сорбентов является методом, позволяющим модифицировать его поверхность. Модифицирование озон-кислородной смесью исследованного образца приводит к увеличению его удельной поверхности и порового пространства, в основном, за счет роста микро- и мезопор. Процесс озонирования сорбентов приводит к изменению состояния их поверхности. Согласно результатам ИК-спектроскопии, на поверхности сорбентов наблюдается увеличение кислородсодержащих функциональных групп.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИУХМ ФИЦ УУХ СО РАН по проекту АААА-А17-1170 419 10147-2, руководитель член-корр. РАН Исмагилов З.Р.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фенелонов, В.Б. Пористый углерод / В.Б. Фенелонов. - Новосибирск, 1995. - 518 с.
2. Николаев, В.Г. Гемосорбция на активированных углях / В.Г. Николаев, В.В. Стрелко. - К.: Наукова думка, 1979. - 288 с.
3. Тартаковская, И.А. Свойства и применение окисленных углей / И.А.Тартаковская, С.С. Ставицкая // Российский химический журнал, 1995. - Т.39. - №6. - С.44.
4. Тартаковская, И.А. Окисленный уголь. - К.: Наукова думка, 1981. - 198 с.
5. Пьянова, Л.Г. Изучение влияния воздействия ряда окислителей на изменение состава поверхностных функциональных групп, пористой структуры и адсорбционных свойств композиционного углерод-углеродного сорбента / Л.Г. Пьянова, Л.С. Лузянина, В.А. Дроздов, А.В. Веселовская, А.Б. Арбузов, В.А. Лихолобов // Физикохимия поверхности и защита материалов, 2010. - Т.46. - № 3. - С. 272-275.
6. Беляева, О.В. Взаимодействие O_2 , O_3 и H_2O_2 с активированным углем / О.В. Беляева, Т.А. Краснова, С.А. Семенова, О.С. Гладкова // Химия твердого топлива, 2011. - №6. - С. 61-64.
7. Патраков, Ю.Ф. Окислительная модификация озоном и низкотемпературной кислородной плазмой витринитов углей различных стадий метаморфизма / Ю.Ф. Патраков, С.А. Семенова, В.Ф. Камьянов // Химия твердого топлива, 2002. - №1. - С.32-36.
8. Беляева, О.В. Влияние модифицирования озоном гранулированных активных углей на изменение их свойств / О.В. Беляева, Т.А. Краснова, С.А. Семенова // Журнал прикладной химии, 2011. - Т.84. - №4. - С. 561-565.
9. Горленко, Л.Е. Низкотемпературное окислительное модифицирование бурых углей и коксов на их основе / Л.Е. Горленко Г.И. Емельянова, А.Н. Харланов, А. Янковска, В.В.Луниин // Журнал Физической химии, 2006. - Т.80. - №6. - С. 1007-1010.
10. Горленко, Л.Е. Влияние низкотемпературного газофазного окисления шунгитов на их структуру и каталитическую активность / Л.Е. Горленко Г.И. Емельянова, Н.А. Тихонов, А.В. Фионов, Н.Н. Рожкова, А. Янковска, В.В.Луниин // Журнал Физической химии, 2005. - Т.79. - №8. - С. 1400-1405.
11. Климук, И.А. Взаимодействие озона с микроволокнистыми материалами / И.А. Климук, Л. А. Обвинцева, В.Л. Кучаев, А.Д. Шепелев, Н.В. Садовская, Ю.Я. Томашполюский, Н.В. Козлова, А.К. Авестисов // Российский химический журнал, 2008. - Т.ЛII. - №5. - С. 102-111.

12. Yongjun Zhang. Adsorption of trichlorophenol on zeolite and adsorbent regeneration with ozone / Yongjun Zhang, Raoul Georg Mancke, Marina Sabelfeld, Sven-Uwe Geißen // *Journal of Hazardous Materials*. 2014. - Т. 271. - P. 178-184.
13. Yongjun Zhang. Adsorption and regenerative oxidation of trichlorophenol with synthetic zeolite: Ozone dosage and its influence on adsorption performance / Yongjun Zhang, Bastien Prigent, Sven-Uwe Geißen // *Chemosphere*. 2016. - Т. 154. - P. 132-137.
14. Беляева, О.В. Способ получения модифицированного активного угля / О.В. Беляева, В.П. Юстратов, Т.А. Краснова и др. Пат. РФ 2367598. Б.И., 2009. - № 26.
15. Козлов, А.П. Методические аспекты определения параметров пористой структуры углеродных сорбентов на основе ископаемых углей / А.П. Козлов, Ю.Н. Дудникова, И.Ю. Зыков, С.А. Созинов, З.Р. Исмагилов // *Вестник КузГТУ*. - 2017. - №6. - С.198-204.
16. Шакс, И.А. Инфракрасные спектры ископаемого органического вещества / И.А. Шакс, Е.М. Файзуллина. - Л.: Недра, 1974. - 131 с.
17. Глебовская Е.А. Применение инфракрасной спектроскопии в нефтяной геохимии. - Л.: Недра, 1971. - 140 с.

REFERENCES

1. Fenelonov, V.B. Poristyj uglerod / V.B. Fenelonov. - Novosibirsk, 1995. - 518 s.
2. Nikolaev, V.G. Gemosorbciya na aktivirovannyh uglyah / V.G. Nikolaev, V.V. Strelko. - K.: Naukova dumka, 1979. - 288 s.
3. Tartakovskaya, I.A. Svojstva i primeneniye okislennyh ugley / I.A. Tartakovskaya, S.S. Stavickaya // *Rossiyskiy himicheskij zhurnal*, 1995. - Т.39. - №6. - S.44.
4. Tartakovskaya, I.A. Okislennyj ugol'. - K.: Naukova dumka, 1981. - 198 s.
5. Pyanova, L.G. Izucheniye vliyaniya vozdejstviya ryada okislitelej na izmeneniye sostava poverhnostnyh funkcional'nyh grupp, poristoy struktury i adsorbcionnyh svojstv kompozicionnogo uglerod-uglerodnogo sorbenta / L.G. Pyanova, L.S. Luzyanina, V.A. Drozdov, A.V. Veselovskaya, A.B. Arbuzov, V.A. Liholobov // *Fizikohimiya poverhnosti i zashchita materialov*, 2010. - Т.46. - № 3. - S. 272-275.
6. Belyaeva, O.V. Vzaimodejstvie O₂, O₃ i N₂O₂ s aktivirovannym uglom / O.V. Belyaeva, T.A. Krasnova, S.A. Semenova, O.S. Gladkova // *Himiya tverdogo topliva*, 2011. - №6. - S. 61-64.
7. Patrakov, YU.F. Okislitel'naya modifikatsiya ozonom i nizkotemperaturnoj kislorodnoj plazmoj vitrinov ugley razlichnyh stadij metamorfizma / YU.F. Patrakov, S.A. Semenova, V.F. Kam'yanov // *Himiya tverdogo topliva*, 2002. - №1. - S.32-36.
8. Belyaeva, O.V. Vliyanie modifitsirovaniya ozonom granulirovannyh aktivnyh ugley na izmeneniye ih svojstv / O.V. Belyaeva, T.A. Krasnova, S.A. Semenova // *ZHurnal prikladnoj himii*, 2011. - Т.84. - №4. - S. 561-565.
9. Gorlenko, L.E. Nizkotemperaturnoe okislitel'noe modifitsirovaniye buryh ugley i koksov na ih osnove / L.E. Gorlenko G.I. Emel'yanova, A.N. Harlanov, A. Yankovska, V.V. Lunin // *ZHurnal Fizicheskoy himii*, 2006. - Т.80. - №6. - S. 1007-1010.
10. Gorlenko, L.E. Vliyanie nizkotemperaturnogo gazofaznogo okisleniya shungitov na ih strukturu i kataliticheskiy aktivnost' / L.E. Gorlenko G.I. Emel'yanova, N.A. Tihonov, A.V. Fionov, N.N. Rozhkova, A. Yankovska, V.V. Lunin // *ZHurnal Fizicheskoy himii*, 2005. - Т.79. - №8. - S. 1400-1405.
11. Klimuk, I.A. Vzaimodejstvie ozona s mikrovoloknistymi materialami / I.A. Klimuk, L. A. Obvinceva, V.L. Kuchaev, A.D. Shepelev, N.V. Sadovskaya, YU.YA. Tomashpoliskij, N.V. Kozlova, A.K. Avetisov // *Rossiyskiy himicheskij zhurnal*, 2008. - Т.42. - №5. - S. 102-111.
12. Yongjun Zhang. Adsorption of trichlorophenol on zeolite and adsorbent regeneration with ozone / Yongjun Zhang, Raoul Georg Mancke, Marina Sabelfeld, Sven-Uwe Geißen // *Journal of Hazardous Materials*. 2014. - Т. 271. - P. 178-184.
13. Yongjun Zhang. Adsorption and regenerative oxidation of trichlorophenol with synthetic zeolite: Ozone dosage and its influence on adsorption performance / Yongjun Zhang, Bastien Prigent, Sven-Uwe Geißen // *Chemosphere*. 2016. - Т. 154. - P. 132-137.
14. Belyaeva, O.V. Sposob polucheniya modifitsirovannogo aktivnogo uglya / O.V. Belyaeva, V.P. Yustratov, T.A. Krasnova i dr. Пат. РФ 2367598. Б.И., 2009. - № 26.

15. Kozlov, A.P. Metodicheskie aspekty opredeleniya parametrov poristoj struktury uglerodnyh sorbentov na osnove iskopaemyh uglej / A.P. Kozlov, YU.N. Dudnikova, I.YU. Zykov, S.A. Sozinov, Z.R. Ismagilov // Vestnik KuzGTU. - 2017. - №6. - S.198-204.

16. SHaks, I.A. Infrakrasnye spektry iskopaemogo organicheskogo veshchestva / I.A. SHaks, E.M. Fajzullina. - L.: Nedra, 1974. - 131 s.

17. Glebovskaya E.A. Primenenie infrakrasnoj spektroskopii v neftyanoj geohimii. - L.: Nedra, 1971. - 140 s.

Поступило в редакцию 02.11.2018

Received 02 November 2018