

УДК 544.723+539.217.1

Б.К. Остафійчук, І.М. Будзуляк, Б.І. Рачій, М.М. Кузишин,
В.М. Ващинський, П.М. Микитейчук, Н.Я. Іванічок, Р.І. Мерена

СОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ВУГЛЕЦЮ, АКТИВОВАНОГО ОРТОФОСФОРНОЮ КИСЛОТОЮ

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76025, Україна, E-mail: bogdan_rachiy@ukr.net

Встановлена залежність сорбційних властивостей активованого вуглецю від умов хімічної обробки вихідної сировини ортофосфорною кислотою. Як вихідну сировину використовували сухі абрикосові кісточки, подрібнені до фракції 0.25–1 мм. Показано, що площа поверхні та об'єм пор вуглецевого матеріалу зростають при збільшенні концентрації H_3PO_4 . Отримано мезопористий вуглець з об'ємом пор 0.9–1.23 cm^3/g , який забезпечує адсорбційну активність за метиленовим блакитним 310–350 mg/g та метиловим оранжевим 365–370 mg/g .

Ключові слова: пористий вуглецевий матеріал, хімічна активація, ортофосфорна кислота, адсорбційна активність

ВСТУП

Отримання пористого вуглецевого матеріалу (ПВМ) з великою ($\sim 2000 m^2/g$) питомою поверхнею відкрило значний індустріальний сектор для його практичного використання. Структурні особливості таких матеріалів дозволяють ефективно їх застосовувати як сорбенти у медицині, для очищення води та для створення енергозберігаючих пристроїв [1].

Перспективним є отримання активованих вуглеців із природних відновлювальних матеріалів, таких як деревина, рослинні біомаси, вугілля, нафта, торф. Особливу увагу завдяки доступності, дешевизні і природній структурі волокон привертають відходи харчової промисловості, зокрема фруктові кісточки та шкаралупа кокоса [2]. Активовані вуглеці широко використовуються для очищення технологічних та питних вод від екотоксикантів різної природи, оскільки вони спричиняють мутагенну та канцерогенну дію [3]. До них належать йони важких металів (свинець, ртуть, кадмій, стронцій), поліароматичні вуглеводні, нафтопродукти, поверхневоактивні речовини [4]. Тому очищення води від забруднень є одним із найважливіших завдань, пов'язаних з охороною навколишнього середовища.

Сучасні методи очищення від органічних забруднень включають біологічні, фізичні,

фізико-хімічні, хімічні та адсорбційні методи [5]. Останні досить ефективні при використанні матеріалів з високою адсорбційною активністю. Крім того, адсорбційний метод, на відміну від хімічних та біологічних методів, є відносно нескладним технологічним процесом. Висока адсорбційна здатність активованого вугілля пов'язана з його внутрішньою пористістю і залежить від питомої поверхні, об'єму пор та їх розподілу за розмірами. Зазвичай активовані вуглеці є мікропористими, проте необхідність наявності мезо- та макропор зумовлена тим, що вони забезпечують доступ адсорбату всередину вуглецевої частинки.

Властивості ПВМ визначаються сукупністю термічних та хімічних реакцій активаторів з вихідною органічною сировиною. Дослідженню даних реакцій приділяється велика увага, оскільки, керуючи даними процесами, можна отримувати ПВМ з наперед заданими характеристиками нанопористої структури [6].

З іншого боку, існує велика кількість чинників, які суттєво впливають на формування пористої структури активованих вуглеців і, відповідно, ускладнюють визначення ступеня їх взаємодії та оптимального вибору активаційного агента.

Мета даної роботи – встановити вплив концентрації ортофосфорної кислоти на вихід та структуру активованих вуглеців, а також

дослідити адсорбційну активність отриманих матеріалів за метиленовим блакитним (МБ) та метиловим оранжевим (МО) з наступною можливістю їх використання для очищення води від органічних та технологічних забруднень.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

При отриманні активованого вуглецю хімічною активацією вихідної сировини ортофосфорною кислотою важливим є співвідношення кислоти та прекурсора для розвитку пористої структури продукту. Для дослідження даного впливу кісточка абрикоса висушували та подрібнювали до фракції 0.25–1 мм, отриманий матеріал ділили на порції масою 8 г і змішували з 50 г ортофосфорної кислоти концентраціями від 4 до 32 %, з кроком 4 %, при цьому відношення активуючого агента та вуглецю становить 1 : 0.25; ...; 1 : 2. Отриману суміш перемішували протягом 1–2 год на магнітній мішалці. Після змішування зразки висушували при 100 °С протягом 24 год до отримання сталої маси. Одержаний таким чином карбонізований вуглецевий матеріал поміщали у вертикальну циліндричну піч та нагрівали до 550 °С при швидкості 10 °С/хв, в аргоновій атмосфері при швидкості потоку 30 мл/хв. При досягненні потрібної температури проводили ізотермічну витримку протягом 60 хв. Після охолодження матеріалу до кімнатної температури проводили відмивання гарячою дистильованою водою до нейтрального рН та висушували при 80 °С до постійної маси. Отримані вуглецеві зразки позначали відповідно до відношення маси кислоти та вихідної сировини (C025, C050, ..., C200).

Характеристики пористої структури (площу поверхні і загальний об'єм пор) ПВМ визначали на основі аналізу ізотерм адсорбції/десорбції азоту при температурі його кипіння (77 К), знятих на приладі Quantachrome AutosorbNova2200e. Перед вимірюваннями зразки дегазували при 180 °С протягом 18 год. Площу поверхні ($S_{\text{ВЕТ}}$, м²/г) визначали багатоточковим методом ВЕТ в області ізотерми, обмеженої діапазоном відносного тиску $P/P_0 = 0.050 \dots 0.035$. Загальний об'єм пор (V_{total} , см³/г) розраховували за кількістю адсорбованого азоту при $P/P_0 \sim 1.0$. Об'єм мікропор (V_{micro} , см³/г), величини питомих поверхонь мікро- (S_{micro} , м²/г) і мезопор

(S_{mezo} , м²/г) знаходили, використовуючи t-метод та теорію DFT [7].

Для оцінки адсорбційних властивостей використано методику визначення ємності за барвниками метиленовим блакитним ($A_{\text{МБ}}$, мг/г) та метиловим оранжевим ($A_{\text{МО}}$, мг/г) ГОСТ 4453-74 [8]. Час контакту індикатора з адсорбентом, згідно вказаного ГОСТу, становив 20 хв в режимі переміщування та 15 хв в режимі центрифугування. Значення оптичної густини отриманих розчинів вимірювали за допомогою спектрофотометра ULABUV 102, використовуючи світлофільтр з довжиною хвилі 400 нм в кюветах з довжиною оптичного шляху 10 мм. Залишкову масову концентрацію індикатора визначали в порівнянні з попередньо отриманою калібрувальною кривою [9].

Дослідження структури проводились на растровому електронному мікроскопі JSM-6700F з енергодисперсійною системою для мікроаналізу JED-2300. Для растрової електронної мікроскопії та рентгеноспектрального мікроаналізу зразки монтувались у шашку з епоксидної смоли тонким шаром. Розмір зразків не перевищував $D = 25$ мм при висоті 10 мм.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Хімічну активацію розглядають як реакцію між твердим прекурсором та хімічним реагентом. Вихід кінцевого продукту та його структура залежать від концентрації і співвідношення початкових компонентів, температури та часу активації. Змішування ортофосфорної кислоти з подрібненими абрикосовими кісточками приводить до фрагментації целюлози, геміцелюлози та лігніну. Кислота відділяє волокна целюлози і спричиняє частинну деполімеризацію геміцелюлози та лігніну, що зменшує механічну міцність частинки та визначає її набухання. На даному етапі ортофосфорна кислота виступає як зневоднюючий агент, що призводить до первинної карбонізації вихідної сировини [2]. При низьких концентраціях ортофосфорної кислоти первинна карбонізація практично не порушує морфологію вихідної сировини, однак, зростання концентрації кислоти спричиняє деградацію целюлози та її переміщення з об'єму частинки на поверхню, що в свою чергу впливає на мезо- та макропористу структуру вуглецевого матеріалу

після відпалу при 550 °С протягом 60 хв (рис. 1).

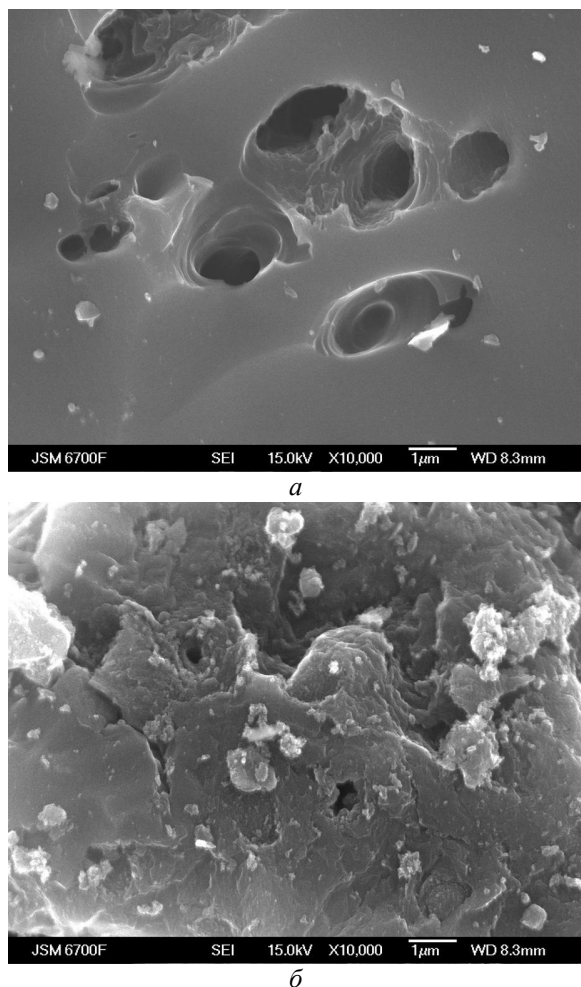


Рис. 1. Мікроструктура поверхні зразка C025 (а) та C175 (б).

Як видно з рис. 2, ізотерми сорбції, отримані для зразків C025–C125, характерні для типових мікропористих матеріалів; для зразків C150–C200 на ізотермах спостерігається петля гістерезису типу Н3 за IUPAC класифікацією [7]. Такий тип ізотерм пов'язують із сорбційними процесами у мікропорах і капілярною конденсацією в мезо- і макропорах матеріалів органічного походження та адсорбцією на зовнішній поверхні частинок [10].

Аналіз ізотерм сорбції дав можливість визначити параметри пористої структури зразків (табл. 1). Як видно з таблиці, найбільшу питому площу поверхні має зразок C125, у ньому максимально розвинута мікропориста структура (рис. 3), яка складає 96 % загальної площі поверхні.

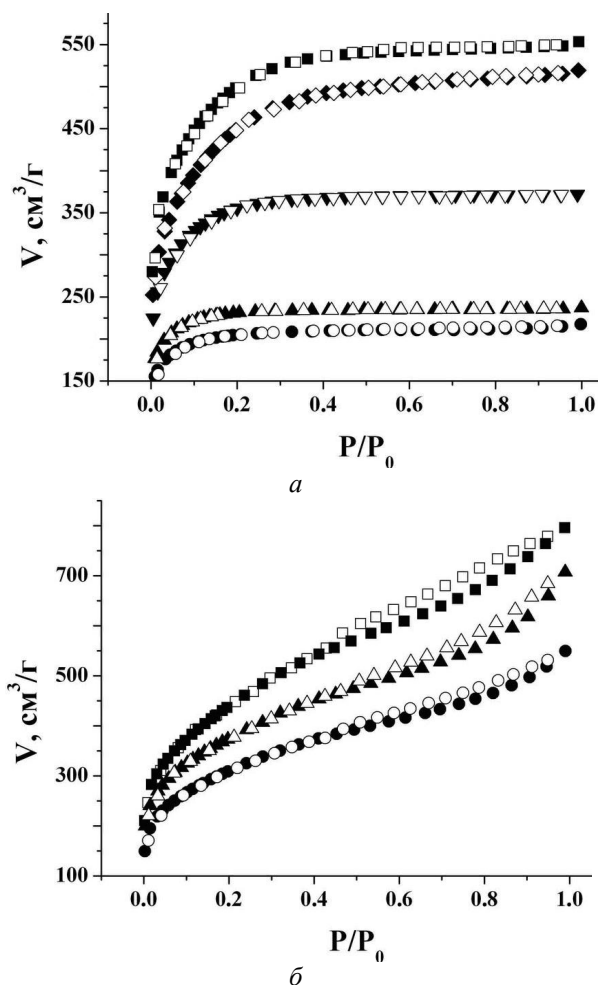


Рис. 2. Ізотерми адсорбції/десорбції азоту при 77 К:

а – C025 —●—, C050—▲—, C075 —▼—, C100—◆—, C125—■—;
б – C150—■—, C175—▲—, C200—●—
(■-адсорбція, □-десорбція)

Таблиця 1. Структурно-адсорбційні характеристики ПВМ

Зразок	$S_{\text{ВЕТ}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	S_{micro} , $\text{м}^2/\text{г}$	V_{micro} , $\text{см}^3/\text{г}$	S_{meso} , $\text{м}^2/\text{г}$	V_{total} , $\text{см}^3/\text{г}$
C025	775	745	0.303	30	0.336
C050	880	870	0.354	10	0.360
C075	1340	1290	0.535	50	0.575
C100	1635	1520	0.687	115	0.804
C125	1830	1760	0.779	70	0.856
C150	1510	645	0.319	865	1.231
C175	1335	712	0.334	623	1.095
C200	1120	560	0.243	560	0.851

При збільшенні відношення
кислота/вихідна сировина кількість мікропор

спадає, проте різко зростає кількість мезопор, які слугують транспортними каналами для потрапляння адсорбату в мікропори. Максимальний сумарний об'єм пор 1.231 см³/г, який забезпечується в основному мезопорами, характерний для зразка С150 (табл. 1). При подальшому збільшенні концентрації кислоти спостерігається зменшення як загальної площі поверхні вуглецю, так і об'єму пор (рис. 3).

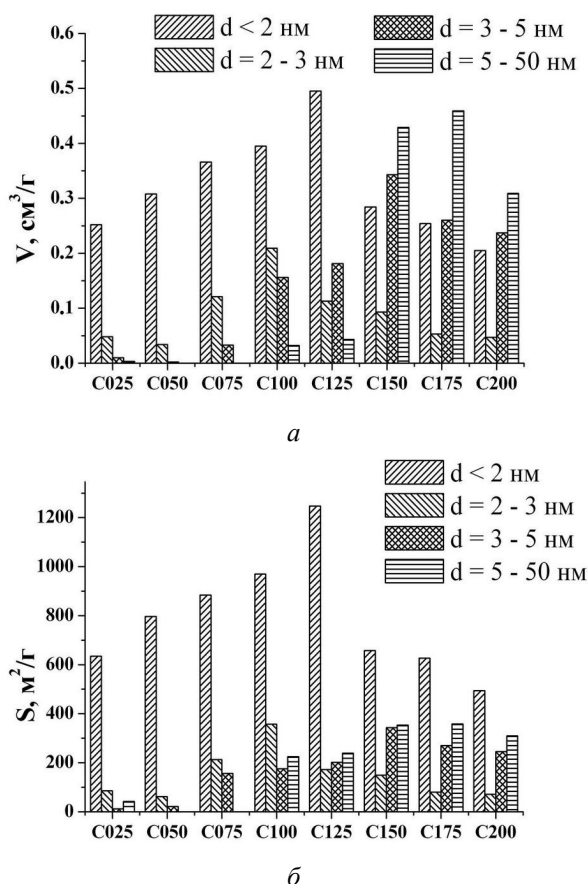


Рис. 3. Залежність об'єму пор (а) та питомої площі поверхні (б) ПВМ від їх діаметра

Адсорбційну активність вуглецю по індикатору в міліграмах на 1 г продукту (табл. 2) розраховували за формулою

$$A = \frac{(C_1 - C_2 K) \cdot 0.025}{m},$$

де C_1 – концентрація вихідного розчину індикатора, мг/дм³; C_2 – концентрація розчину після контакту з активованим вуглецем, мг/дм³; K – коефіцієнт розведення розчину; 0.025 – об'єм розчину індикатора, взятого для

освітлення, дм³; m – маса наважки активованого вуглецю, г [8].

Таблиця 2. Характеристики адсорбційної активності ПВМ (мг/г)

Зразок	A_{MB}	A_{MO}
C025	171	331
C050	137	339
C075	149	363
C100	261	365
C125	259	368
C150	307	370
C175	348	370
C200	330	373

За результат було прийнято середнє значення двох незалежних обчислень, абсолютне відхилення між якими не перевищувало 10 мг на 1 г продукту. Розміри молекул МБ достатньо великі (1.97 нм), і їх дифузія в мікропори (діаметром до 2 нм) є складною.

Зразки C025, C050, C075, що характеризуються мікропористою структурою (рис. 3), мають низьку адсорбційну активність за МБ. Це пояснюється тим, що у цих матеріалів внесок мезопор становить близько 5 % від загальної кількості пор. Найвища адсорбційна активність для даної групи є в зразка C025, що пов'язано з наявністю макропор у діапазоні 5–50 нм, які відсутні у зразків C050 та C075. Зростання сорбційної активності для C075 обумовлене збільшенням об'єму пор в діапазоні 3–5 нм, порівняно з іншими зразками даної групи.

Зразки C100 та C125 мають максимальні значення питомої поверхні (1600–1850 м²/г), яка в основному забезпечується мікропорами 90–95 %. Характерною особливістю є також мезопориста структура даної групи зразків, яка забезпечує зростання адсорбційної активності по МБ 260 мг/г, що пов'язано з наявністю пор розміром 5–50 (250 м²/г) та 3–5 нм (200 м²/г).

Для зразків C150, C175, C200 спостерігається збільшення об'єму пор (рис. 3). У цих матеріалів переважає мезопориста структура з широким розподілом пор в діапазоні 3–50 нм. Значення адсорбційної активності є достатньо високим (≈ 300–350 мг/г для МБ та ≈ 370 мг/г для МО). Тому параметр A_{MB} мало залежить від змін мікропористої структури, але є чутливим до змін мезо- (2–50 нм) і макропор (> 50 нм).

ВИСНОВКИ

Хімічна активація подрібнених абрикосових кісточок ортофосфорною кислотою з наступною термічною обробкою приводить до утворення високопористого вуглецевого матеріалу. Методом адсорбції/десорбції азоту встановлено, що змінюючи співвідношення вихідної сировини та кислоти, можна контролювати розподіл пор за розмірами в отриманому нанопористому вуглецевому матеріалі. Зокрема, при зростанні відношення кислоти від 0.25 до 1.25 формується

мікропориста структура, а при подальшому збільшенні від 1.25 до 2.00 утворюються мезопори, які становлять близько 50 % від загальної площі та 75 % від загального об'єму пор.

При визначенні адсорбційної активності за індикаторами було встановлено, що максимальну адсорбційну активність за метиленовим блакитним мають зразки з мезопористою структурою. Для метилового оранжевого весь діапазон концентрацій ортофосфорної кислоти забезпечує максимальну активність.

Сорбционные свойства углерода, активированного ортофосфорной кислотой

**Б.К. Остафійчук, І.М. Будзуляк, Б.І. Рачій, М.М. Кузишин,
В.М. Ващинський, П.М. Микитейчук, Н.Я. Іваничок, Р.І. Мерена**

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника
ул. Шевченко, 57, Івано-Франківск, 76025, Україна, bogdan_rachiy@ukr.net*

Установлена зависимость сорбционных свойств активированного углерода от условий химической обработки исходного сырья ортофосфорной кислотой. В качестве исходного сырья использовали сухие абрикосовые косточки, измельченные до фракции 0.25–1 мм. Показано, что площадь поверхности и объем пор углеродного материала возрастают при увеличении концентрации H_3PO_4 . Получен мезопористый углерод с объемом пор 0.9–1.23 cm^3/g , который обеспечивает адсорбционную активность по метиленовому голубому 310–350 mg/g и метиловому оранжевому 365–370 mg/g .

Ключевые слова: пористый углеродный материал, химическая активация, ортофосфорная кислота, адсорбционная активность

Adsorption properties of carbon activated with orthophosphoric acid

**B.K. Ostafiychuk, I.M. Budzulyak, B.I. Rachiy, M.M. Kuzyshyn,
V.M. Vashchynskiy, P.M. Mykyteichuk, N.Y. Ivanichok, R.I. Merena**

*Vasyl Stefanyk Precarpathian National University
57 Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine, bogdan_rachiy@ukr.net*

The adsorption activity of activated carbon was found to depend on conditions of chemical treatment of precursor with orthophosphoric acid. As a precursor, dried apricot seeds were milled to a fraction of 0.25–1 mm. The surface area and value of pore capacity of carbon material increase with H_3PO_4 concentration. As a result, a mesoporous carbon with 0.9–1.23 cm^3/g pores value was prepared, giving adsorption activity for methylene blue 310–350 mg/g and methyl orange 365–370 mg/g .

Keywords: porous carbon material, chemical activation, orthophosphoric acid, adsorption activity

ЛІТЕРАТУРА

1. *Viswanathan B., Indra Neel P., Varadarajan T.* Methods of Activation and Specific Applications of Carbon Materials. – India, Chennai, 2009. – 160 p.
2. *Marsh H., Rodriguez-Reinoso F.* Activated Carbon. – Elsevier, 2006. – 536 p.
3. *Исаева Л.Н., Тамарина Ю.В., Бован Д.В., Кучеренко В.А.* Адсорбция фенола активными углями, полученными термолизом бурого угля с гидроксидом калия // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. – 2009. – Т. 2. – С. 25–32.
4. *Алексеев Е.В.* Физико-химическая очистка сточных вод. – Москва: Ассоциации строительных вузов, 2007. – 248 с.
5. *Стрелко В.В., Зажигалов В.А., Ставицкая С.С. и др.* Селективная сорбция и катализ на активных углях и неорганических ионитах. – Киев: Наукова думка, 2008. – 303 с.
6. *Остафійчук Б.К., Будзуляк І.М., Рачій Б.І. та ін.* Структурні перетворення нанопористого вуглецю при температурній та хімічній модифікаціях // Фізика і хімія твердого тіла. – 2009. – Т. 10, № 4. – С. 803–808.
7. *Грег С., Синг К.* Адсорбция, удельная поверхность, пористость – 2-е изд. – Москва: Мир, 1984. – 310 с.
8. *ГОСТ 4453-74.* Уголь активный осветляющий древесный порошкообразный. – Москва: Государственный комитет СССР по стандартам, 1988. – 25 с.
9. *Лурье Ю.Ю., Рибникова А.И.* Химический анализ производств сточных вод. – Москва: Химия, 1974. – 336 с.
10. *Карнаухов А.П.* Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. – Новосибирск: Наука. Сиб. предприятие РАН, 1999. – 470 с.

Надійшла 26.02.2014, прийнята 02.04.2014