

М. Г. ИВАНЕЦ, Т. Н. НЕВАР, Т. А. САВИЦКАЯ, Д. Д. ГРИНШПАН

МОРФОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ПОРИСТАЯ СТРУКТУРА УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ

ВВЕДЕНИЕ

Углеродные сорбенты, в частности активированные угли (АУ), благодаря развитой удельной поверхности и регулируемой пористости широко используются в качестве сорбентов для очистки воздуха и газов, обесцвечивания жидкостей, фильтрации воды, водных и водноорганических сред. На сегодняшний день потребителям предлагается несколько сотен угольных сорбентов, различающихся по способу получения, исходному материалу, внешнему виду и др. [1]. Удельный расход сорбента и соответственно экономичность сорбционной технологии в значительной мере определяются морфологией его поверхности и пористой структурой [2]. В процессе адсорбции молекулы (ионы) сорбата мигрируют из объема среды к поверхности сорбента с образованием адсорбционного слоя. В зависимости от рельефа поверхности они адсорбируются на активных центрах, расположенных на гладких участках, вершинах, ребрах или торцах ступеней. При этом времена адсорбции могут различаться в десятки раз в соответствии с интенсивностью силового поля твердой поверхности. Таким образом, неоднородность поверхности сорбента и наличие значительного количества пор и углублений различной формы и размеров являются одними из важнейших факторов, обеспечивающих прочное удерживание сорбата на поверхности и в объеме сорбента.

Пористая структура сорбентов дополнительно обеспечивает селективное извлечение молекул соответствующего объема. Так, микропоры, размеры которых меньше молекул растворенных веществ, не могут участвовать в процессе адсорбции и поэтому при адсорбции больших молекул органических веществ (например, при адсорбции ПАВ, красителей или полимеров) являются пассивной частью пористой структуры, тогда как при адсорбции относительно небольших молекул объем микропор составляет основную часть адсорбционного объема пор адсорбента [2, 3]. В связи с этим изучение морфологии поверхности и пористой структуры активированных углей является особенно актуальным для прогнозирования эффективности их практического использования. В данной работе исследовались образцы углеродных сорбентов различного происхождения: терморасширенный графит, волокнистый и порошковые древесные активированные угли.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве объектов исследования были использованы:

- волокнистый активированный уголь марки АУТ-МИ, полученный измельчением активированной углеродной ткани, произведенной на Светлогорском РУП «Химволокно» (Беларусь) путем карбонизации и активирования гидратцеллюлозной ткани;
- порошковый древесный активированный уголь марки ОУ-А, полученный из экологически чистой древесины березы на ОАО «Сорбент» (г. Пермь, Россия);
- модифицированный ОУ-А, полученный путем адсорбции натриевой соли сульфоацетата целлюлозы – на активированном угле марки ОУ-А.
- терморасширенный графит (ТРГ), представляющий собой углеродный сорбент, полученный на ЗАО «Ливсор» (Беларусь) в результате термической обработки графита.

Морфологию поверхности углеродных сорбентов оценивали по микрофотографиям, полученным на электронном микроскопе сканирующего типа LEO 1420-SEM 240. Для характеристики пористой структуры образцов на основании изотерм низкотемпературной адсорбции азота, снятых на приборе Quantacrom (США), рассчитывали удельную поверхность по БЭТ S_{N_2} , объемы микро- и мезопор $V_{\text{мик}}$ и $V_{\text{мез}}$, общий предельный объем адсорбционного пространства V_s и предельный объем адсорбционного пространства микропор W_0 , характеристическую энергию адсорбции в микропорах E и полуширину щелевидной модели микропор X . Для оценки относительного количества микро- и мезопор, доступных для адсорбции растворенных в воде веществ, дополнительно по стандартным методикам проводили адсорбцию из водных растворов веществ-маркеров – йода и красителя метиленового голубого [3].

Для оценки адсорбционной активности сорбентов по отношению к анионогенному ПАВ – додецилсульфату натрия (ДСН) со степенью чистоты 95% – 0,1 г (точная навеска) исследуемого сорбента помещали в коническую колбу с притертой пробкой вместимостью 100 см³, прибавляли 50 см³ растворов ДСН с концентрацией 1,0 г/дм³, закрывали пробкой и оставляли на 24 ч при 298 К, периодически встряхивая. Величину адсорбции рассчитывали по формуле:

$$\Gamma = \frac{(C_{\text{исх}} - C_{\text{равн}}) \cdot V}{m},$$

где Γ – удельная гиббсовская адсорбция, мг/г; $C_{\text{исх}}$ и $C_{\text{равн}}$ – исходная равновесная концентрация раствора ПАВ соответственно, г/дм³; V – объем раствора ПАВ, равный 25 см³; m – масса навески сорбента, г.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Морфология поверхности активированных углей. Как видно из рис. 1, *а*, активированный уголь АУТ-МИ, полученный путем измельчения активированной углеродной ткани, в целом сохранил волокнистую структуру, характерную для исходного целлюлозного материала.

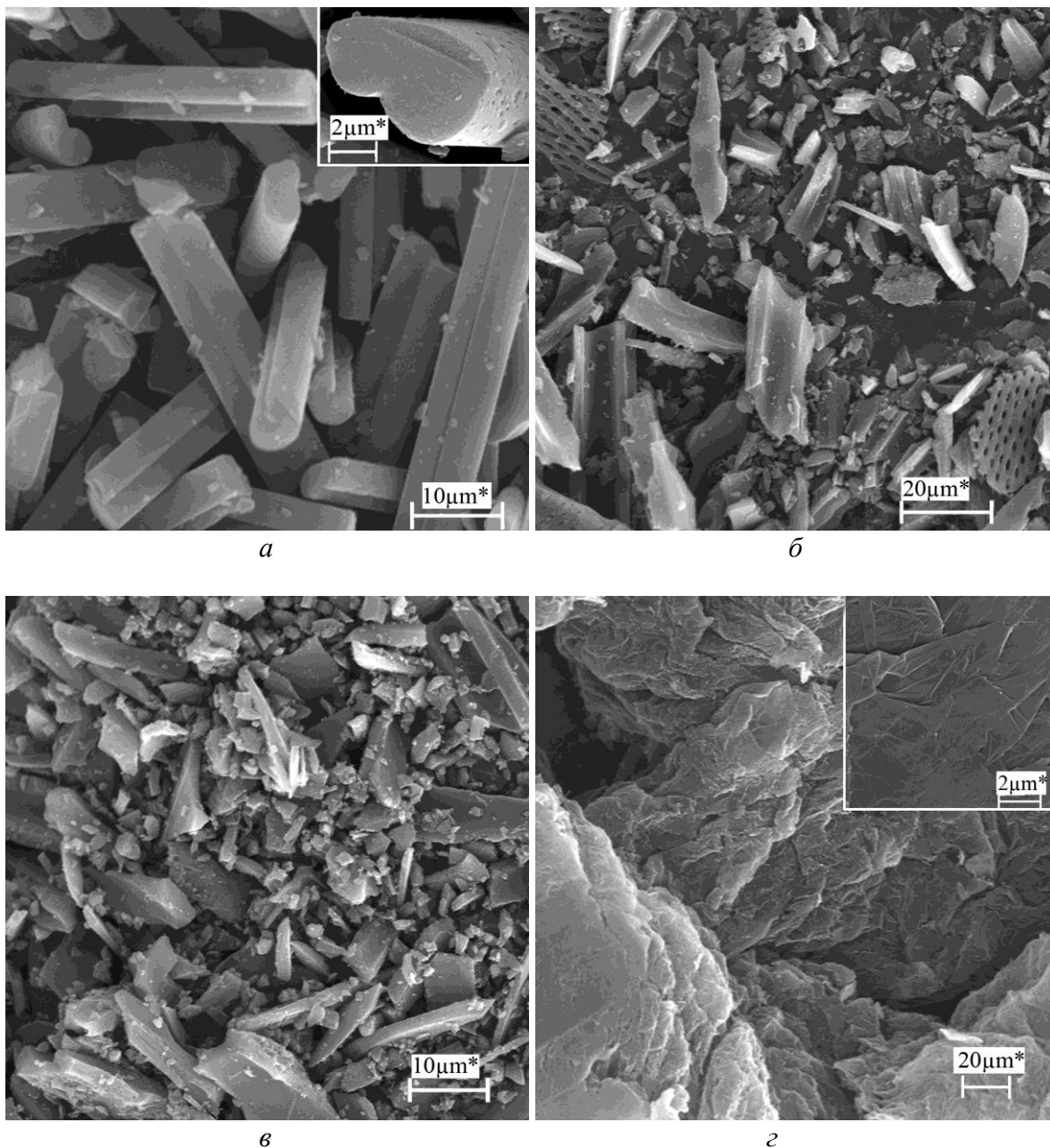


Рис. 1. Микроскопические снимки углеродных сорбентов:

а – волокнистый АУТ-МИ; *б* – порошковый древесный ОУ-А;

в – модифицированный ОУ-А; *г* – ТРГ

Сорбент АУТ-МИ представляет собой смесь микроволокон длиной от 10 до 80 мкм и диаметром ~8 мкм, имеющих бобовидный поперечный

срез, характерный для исходного гидратцеллюлозного волокна, полученного по вискозному способу [4]. На фотографии волокон (см. вставку) видны макропоры, представляющие собой микровпадины и углубления округлой формы диаметром от 0,1 до 1,0 мкм.

Порошковый древесный уголь ОУ-А в отличие от волокнистого АУТ-МИ менее однороден по своему дисперсному и морфологическому составу и содержит как частицы неправильной формы размером порядка 1 мкм, так и ромбоэдрические осколки длиной до 40 мкм (рис. 1, б). Кроме того, в составе этого угольного сорбента присутствуют и отдельные ситообразные структуры со сквозными цилиндрическими отверстиями диаметром примерно 1 мкм. Данные образования по своей форме и строению напоминают капиллярную структуру древесины, из которой они были получены в результате неполного сгорания исходного сырья.

Модификация ОУ-А новым водорастворимым полимером не приводит к существенному изменению морфологии угольного сорбента (рис. 1, в), но способствует образованию им в воде более мелкодисперсной по сравнению с исходным ОУ-А суспензии с более узким распределением частиц по размерам (рис. 2). Уменьшение размеров частиц суспензии модифицированного сорбента можно объяснить его большим сродством к дисперсионной среде, которое обеспечивается наличием на поверхности частиц угля молекул полиэлектролита с высокогидрофильными группами.

Анализ фотографий (рис. 1, г) и внешнего вида ТРГ показывает, что данный сорбент обладает четко выраженной слоистой структурой в виде чешуек различной формы, наложенных друг на друга.

Пористая структура угольных сорбентов. Анализ изотерм адсорбции азота на исходных углях АУТ-МИ, ОУ-А и модифицированном сорбенте на основе ОУ-А (рис. 3) показал, что в них находятся поры различных размеров.

Выпуклый характер изотерм свидетельствует о наличии в сорбентах мелких пор. Наличие петли гистерезиса изотермы, относящейся по фор-

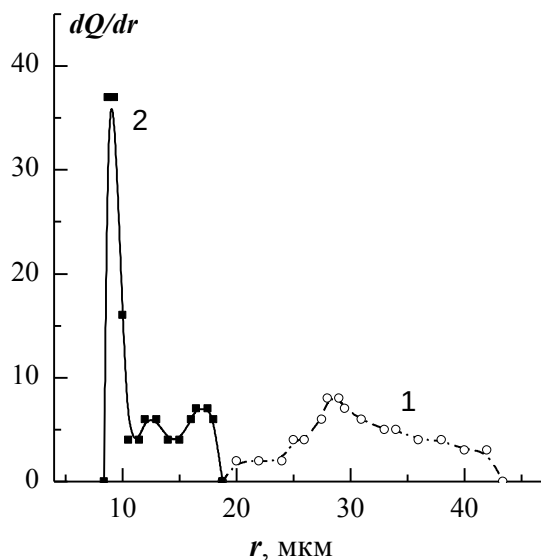


Рис. 2. Дифференциальные кривые распределения по размерам частиц суспензий образцов ОУ-А:
1 – исходного; 2 – модифицированного

ме к типу В [3], предполагает преобладание щелевидной формы мезопор. Определенные на основании данных изотерм адсорбции азота параметры пористой структуры исходных и модифицированных полимерами АУ, представлены в таблице 1.

Таблица 1

Основные характеристики пористой структуры различных образцов АУ

Сорбент	$S_{уд.}, м^2/г$	Основные характеристики микропористой структуры			Объем пор, $см^3/г$		
		$W_m, см^3/г$	$E, кДж/моль$	$X, нм$	$V_{ми}$	$V_{ме}$	V_S
АУТ-МИ	1035	0,58	7,2	0,36	0,47	0,05	0,52
Исходный ОУ-А	920	0,53	5,5	0,48	0,39	0,15	0,54
Модифицированный ОУ-А	880	0,53	7,1	0,33	0,39	0,14	0,53

Согласно данным табл. 1, АУТ-МИ можно отнести к микропористым углям с небольшим содержанием мезопор ($0,05 см^3/г$). В то же время древесный ОУ-А, наряду с развитой микропористостью, обладает значительным количеством мезопор ($0,15 см^3/г$). При этом как для волокнистого, так и для древесного угля основной объем мезопор приходится на поры с радиусами 1–3 нм, что следует из кривых распределения мезопор по их эффективным радиусам (рис. 4).

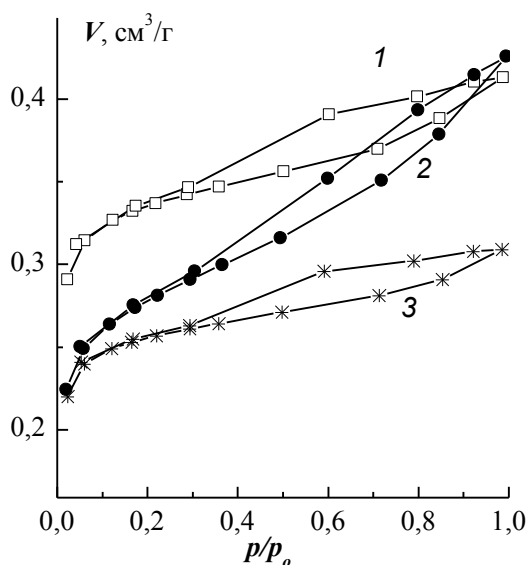


Рис. 3. Изотермы низкотемпературной адсорбции азота на АУ:
1 – АУТ-МИ; 2 – ОУ-А;
3 – модифицированный ОУ-А

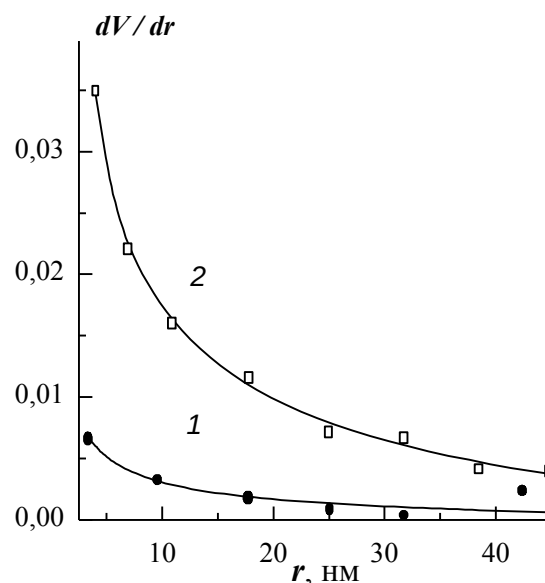


Рис. 4. Кривые распределения объема мезопор АУ по их радиусам:
1 – АУТ-МИ; 2 – ОУ-А

Модификация поверхности угля полимером приводит к незначительному изменению адсорбционно-структурных параметров исходного угля.

Для характеристики микро- и мезопор, доступных для адсорбции растворенных в воде веществ, проводилась сорбция из водных растворов стандартных веществ-маркеров – йода и красителя метиленового голубого (МГ). Как следует из данных табл. 2, наибольшими величинами адсорбции молекулярного йода, а следовательно, и количеством микропор среди исследованных активированных углей обладает волокнистый АУТ-МИ. Порошковые угли, как исходный, так и модифицированный, наряду с микропорами содержат также значительное количество мезопор, о чем свидетельствуют довольно высокие величины адсорбции метиленового голубого. Дополнительная адсорбция катионного красителя на модифицированном сорбенте обусловлена электростатическим взаимодействием молекул красителя с отрицательно заряженными функциональными группами полимера.

Гидрофобные слоистые частицы ТРГ практически не извлекают из водных растворов молекулы йода и катионного красителя МГ (табл. 2), являющихся веществами-маркерами для характеристики микро- и мезопор сорбентов, что указывает на отсутствие данного типа пор в исследуемом образце.

Таблица 2

Адсорбция веществ-маркеров и ПАВ на углеродных сорбентах

Угольный сорбент	Адсорбция Γ , ммоль/г		
	Йод (254 г/моль)	МГ (374 г/моль)	ДСН (288,4 г/моль)
ТРГ	0,30±0,01	0,06±0,01	0,21±0,03
АУТ-МИ	4,33±0,08	0,86±0,03	0,59±0,03
Исходный ОУ-А	3,58±0,08	0,80±0,03	0,87±0,03
Модифицированный ОУ-А	3,34±0,08	0,96±0,03	0,87±0,03

Достаточно высокие значения адсорбции анионогенного ПАВ (ДСН) на активных углях, характеризующихся высокой удельной поверхностью и развитой микро- и мезопористостью, позволяют рекомендовать их в качестве эффективных сорбентов для очистки воды от растворенных органических соединений. ТРГ, в котором практически нет таких пор, сорбирует в 3 раза меньше ДСН по сравнению с микропористым АУТ-МИ. Наибольшей сорбционной способностью по отношению к анионному ПАВ обладают порошковые угли, характеризующиеся не только высокой удельной поверхностью, но и наличием развитой микро- и мезопористой структуры.

ВЫВОДЫ

Проведены исследования морфологии и пористой структуры расширенного графита, волокнистого и порошковых активированных углей, а также модифицированного угольного сорбента, полученного на основе угля марки ОУ-А. Показано, что волокнистый уголь АУТ-МИ представляет собой смесь микроволокон длиной от 10 до 80 мкм, имеющих бобовидный поперечный срез. Пористая структура данного сорбента преимущественно представлена микропорами. Порошковый древесный уголь ОУ-А более неоднороден по своему дисперсному и морфологическому составу и содержит наряду с частицами неопределенной формы размером от 1 до 40 мкм определенное количество ситообразных структур со сквозными цилиндрическими отверстиями диаметром 1 мкм. Модификация ОУ-А новым водорастворимым полимером существенно не изменяет морфологию и пористую структуру сорбентов, однако способствует образованию им в воде более высокодисперсной по сравнению с исходным ОУ-А суспензии, что можно связать с большим сродством частичек угля к дисперсионной среде, которое обеспечивает наличие на поверхности частиц угля молекул полиэлектролита с высокогидрофильными группами. Оба сорбента на основе ОУ-А наряду с микропорами содержат значительное количество мезопор. В свою очередь чешуйчатые частицы расширенного графита имеют четко выраженную слоистую структуру и практически не имеют микро- и мезопор.

Высокие значения адсорбции анионогенного ПАВ на активных углях, характеризующихся высокой удельной поверхностью и развитой микро- и мезопористостью, позволяют рекомендовать их в качестве эффективных сорбентов для очистки воды от растворенных органических соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Русьянова Н. Д. Углекислотная химия. М.: Наука, 2003. 316 с.
2. Когановский А. М., Клименко Н. А., Левченко Т. М., Рода И. Г. Адсорбция органических веществ из воды. Л.: Химия, 1990. 256 с.
3. Смирнов А. Д. Сорбционная очистка воды. Л.: Химия, 1982. 168 с.
4. Демина Н. В., Моторина А. В., Немченко Э. А., Новиков Н. А. Методы физико-химических испытаний химических волокон, нитей и пленок. М.: Изд-во «Легкая индустрия», 1969. 327 с.