

А.М.Пузий, С.С.Ставицкая, В.М.Викарчук, О.И.Поддубная, В.В.Волынец, Н.Н.Цыба
ФОСФОРСОДЕРЖАЩИЕ АКТИВНЫЕ УГЛИ ИЗ КОКОСОВОГО ОРЕХА,
ИХ ПОЛУЧЕНИЕ И СТРУКТУРНО-СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА

Получены новые фосфорсодержащие угли путем пропитки активного угля из кокосового ореха фосфорной кислотой с последующей термообработкой при 400—900 °С в атмосфере аргона. Исследованы их структурные параметры и сорбционные свойства по отношению к ионам тяжелых металлов (Cu^{2+} , Pb^{2+}) синтезированных образцов при различных рН и разных исходных концентрациях солей. Показано, что увеличение температуры обработки и содержания фосфора приводят к возрастанию степени извлечения меди.

ВВЕДЕНИЕ. Активные угли (АУ) нашли широкое применение в промышленности, в частности, для выделения, концентрирования и глубокой очистки веществ. АУ используются в качестве катализаторов и носителей каталитически активных веществ, для создания электродных масс химических источников тока, а также при решении проблем охраны окружающей среды, в медицине и при создании средств индивидуальной защиты организма [1—6].

Известно, что свойства углеродных сорбентов определяются пористой структурой и химией поверхности [1, 2, 7, 8]. Так, например, для физической адсорбции важным является размер и объем пор, а для специфической адсорбции, поверхностных реакций и хемосорбции существенное значение имеет химия поверхности. Углерод легко вступает во взаимодействие с другими элементами, такими как O, S, N, P, B, что обуславливает существование многих модификаций угля с различной химией поверхности. Источником гетероатомов может быть как само углеродное сырье, так и активирующий агент [7, 8]. Кроме того, гетероатомы можно вводить путем модифицирования уже готового углеродного адсорбента [9]. Гетероатомы могут полностью замещать атомы углерода в структуре угля или входить в состав поверхностных функциональных групп, связанных с периферическими атомами углерода.

Наличие гетероатомов по-разному изменяет свойства углеродных материалов. Так, например, относительно небольшое количество кислородсодержащих групп на поверхности угля приводит к появлению гидрофильных свойств и

придает углю способность к обмену катионов из водных растворов [1]. Азотсодержащий активный уголь проявляет повышенную способность к обмену анионов и каталитическую активность в окислительно-восстановительных реакциях. Введение азота в структуру угля также уменьшает ширину запрещенной зоны и работу выхода электрона [2]. Серосодержащие угли обладают, например, большим сродством к ионам ртути.

До недавнего времени мало исследовалось влияние фосфора на свойства углеродных материалов. Известно было только, что фосфорсодержащие угли имеют кислотный характер и в результате этого проявляют способность к обмену катионов. Поэтому определение физико-химических особенностей модифицирования активных углей соединениями фосфора и влияния гетероатомов фосфора на свойства фосфорсодержащих углеродных адсорбентов является одним из актуальных направлений современного развития химии углеродных материалов.

Ранее [10—13] было проведено исследование условий и особенностей введения в уголь фосфора, его химической структуры и влияния соединений фосфора на свойства углеродных материалов, систематизированные в работах [7, 8]. Изучены закономерности синтеза фосфорсодержащих углеродных адсорбентов карбонизацией пропитанного фосфорной кислотой углеродного сырья из полимеров [10, 11, 14] либо из лигниноцеллюлозного сырья — фруктовой косточки [12, 13], а также модифицирования уже готового АУ типа СКС [9]. Сформулированы принципы управления процессами получения фосфорсодержащих углеродных материалов с регулируемы-

ми эксплуатационными характеристиками [7, 8].

Цель настоящей работы — получение новых фосфорсодержащих углей из относительно дешевого и доступного углеродного сырья, изучение пористой структуры, кислотно-основных свойств, а также сорбционной способности к ионам свинца и меди.

Удаление загрязнений тяжелых металлов из водных систем является важной научной и практической задачей, поскольку вследствие антропогенной активности тяжелые металлы загрязняют водную среду и могут быть причиной ряда заболеваний. Рекомендованное Всемирной организацией здоровья (ВОЗ) содержание в питьевой воде ионов свинца составляет 0.01, а меди — 2 мг/л [15]. Одним из наиболее эффективных способов очистки воды от тяжелых металлов является адсорбция на активированном угле. Кроме водоподготовки, сорбционные методы также позволяют обеспечить профилактику и успешное лечение заболеваний, вызванных попаданием в организм тяжелых металлов [16].

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Настоящая работа является продолжением исследований по модифицированию углей фосфорной кислотой, начатых в работе [9]. Исходным материалом для модифицирования выбран активированный уголь из кокосового ореха Aquasorb 607C (Chemviron Carbon). Для получения фосфорсодержащих углеродных адсорбентов исходный уголь пропитывали 60 %-й фосфорной кислотой до коэффициента пропитки 0.9—1.2, высушивали на воздухе и затем нагревали в атмосфере аргона в течение 0.5 ч при температурах от 400 до 900 °С. После термообработки образец охлаждали в токе аргона до комнатной температуры, затем тщательно отмывали горячей дистиллированной водой до нейтрального рН промывных вод и высушивали при 110 °С. Условия получения, а также выход модифицированного угля и содержание фосфора приведены в табл. 1.

Содержание фосфора в полученных углеродных адсорбентах определяли при помощи рентген-флуоресцентного анализатора Elvax (Украина).

Пористую структуру исследовали по адсорбции азота при 77 К на высокоскоростном газовом адсорбционном анализаторе Autosorb-6 (Quantachrome, USA). Распределение объема пор

по размерам рассчитывали методом QSDFT [17], а объемы микро- и мезопор — из распределения объема пор по размерам с использованием рекомендованной ИПАК классификацией пор [18]. Параметры пористой структуры полученных углей приведены в табл. 2.

Кислотно-основные свойства исследовали потенциометрическим титрованием суспензии угля (0.1 г в 20 мл 0.1 М раствора NaCl) 0.1 М растворами NaOH или HCl с использованием автоматического титратора Titroprocessor 672, совмещенного с бюреткой Dosimat 655 (Metrohm, Herisau, Switzerland) [12, 13]. Распределение поверхностных групп по константам диссоциации (рК) рассчитывали методом CONTIN [19, 20] (рис. 1, б).

Т а б л и ц а 1

Некоторые показатели углей, модифицированных фосфорной кислотой при разных температурах термообработки

$t_{\text{обработ.}} \text{ } ^\circ\text{C}$	k^*	Выход продукта, %	P**, %
400	1.16	112	2.8
500	1.08	108	3.8
600	0.89	57	4.0
700	0.97	81	5.7
800	1.0	120	6.5
900	1.0	105	5.5

* k — коэффициент пропитки; ** P — содержание фосфора.

Т а б л и ц а 2

Параметры пористой структуры исходного угля, окисленного (Ох) и модифицированных фосфорной кислотой углей при разных температурах

$t_{\text{обработ.}} \text{ } ^\circ\text{C}$	$S, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_{\text{общ}}$	$V_{\text{ми}}$	$V_{\text{ме}}$
		$\text{см}^3/\text{г}$		
Исходный	1097	0.482	0.413	0.069
400	727	0.329	0.278	0.051
500	781	0.351	0.300	0.050
600	648	0.293	0.246	0.047
700	719	0.314	0.275	0.039
800	783	0.344	0.299	0.045
900	797	0.346	0.306	0.040
Ох	1049	0.454	0.402	0.051

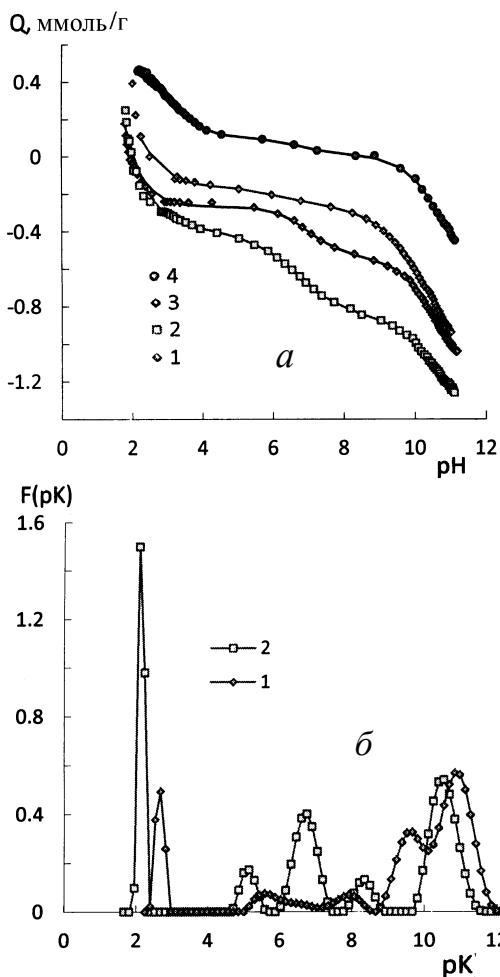


Рис. 1. Изотермы сорбции протонов Q (а) и распределение поверхностных групп по константам диссоциации (pK) (б) для углей, модифицированных фосфорной кислотой при 600 (P600) и 900 °С (P900), а также для угля, окисленного азотной кислотой (Ох): 1 — Ох; 2 — P900; 3 — P600; 4 — исходный.

Сорбцию тяжелых металлов исследовали методом отдельных навесок при непрерывном перемешивании сорбента в растворе соли меди с начальными концентрациями 50 и 500 мг/л или свинца 20 мг/л на фоне 0.1 М NaNO_3 . Соотношение твердой и жидкой фаз составляло 1:200, время контакта — 24 ч. Начальные и равновесные концентрации ионов металлов определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии на приборе АА-6300 (Shimadzu, Japan). pH растворов регулировали добавлением различных коли-

честв растворов 0.1 М HNO_3 и 0.1 М NaOH . pH раствора после сорбции ионов измеряли с использованием стеклянного электрода на приборе ЭВ-74 (Гомель, Беларусь) *.

Для сравнения использовали уголь, полученный окислением 25 % HNO_3 того же исходного кокосового угля (образец Ох). Результаты сорбции ионов тяжелых металлов на исследуемых углях представлены в виде зависимости степени извлечения ($A = 1 - C/C_0$) от pH равновесных растворов (рис. 2).

Из данных табл. 1 видно, что практически при одном и том же коэффициенте пропитки углей (0.9—1.2) выход продукта и его кислотные свойства зависели от температуры обработки: наименьший выход образца был при 600 и 700 °С (57—81 %) по сравнению с остальными температурами прокалики, где выход сырья даже пре-

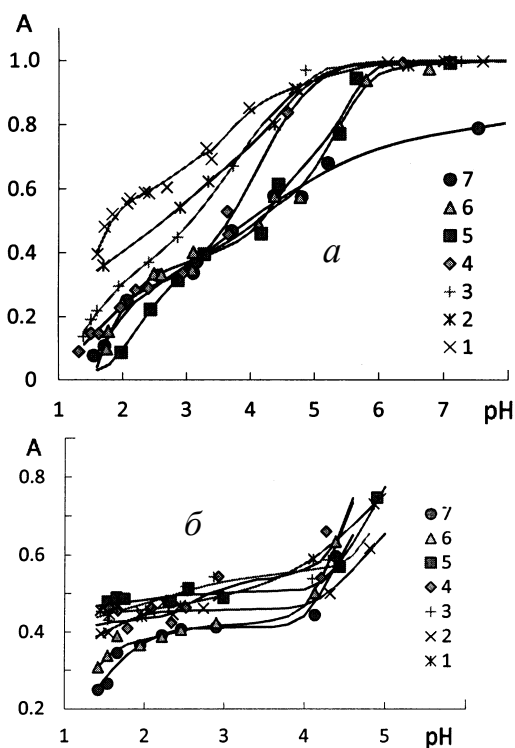


Рис. 2. Зависимость степени извлечения ионов меди (A) из растворов с исходной концентрацией 50 (а) и 500 мг/л (б) от pH на модифицированных при разных температурах фосфорсодержащих углях и окисленном угле Ох: 1 — Ох; 2 — P900; 3 — P800; 4 — P700; 5 — P600; 6 — P500; 7 — P400.

* Измерения pH растворов проводила В.Е.Гоба.

вышал 100 % (105—120 %). Увеличение массы, очевидно, происходит вследствие присоединения молекул фосфорной кислоты к углеродному материалу. Уменьшение выхода при 600—700 °С объясняется разрушением поверхностных групп с удалением части поверхности угля. Модифицирование активированного угля фосфорной кислотой привело к внедрению 2.8—6.5 % фосфора в структуру угля (табл. 1). При увеличении температуры модифицирования до 800 °С концентрация фосфора растет. Дальнейшее повышение температуры до 900 °С приводит к некоторому снижению содержания фосфора. Тенденция изменения концентрации фосфора при повышении температуры термообработки такая же, как и при карбонизации пропитанного фосфорной кислотой углеродного сырья [10–13, 21].

Измерения характеристик пористой структуры (табл. 2) показали, что в результате обработки углей фосфорной кислотой происходит некоторое разрушение пористой структуры. При увеличении температуры термообработки до 600 °С удельная поверхность, общий объем пор и объем микропор уменьшаются на 40 % и несколько возрастают при более высоких температурах. Интересно отметить, что окисление исходного угля азотной кислотой приводит к меньшему разрушению пористой структуры (3—6 %) по сравнению с модифицированием фосфорной кислотой.

Характерной особенностью полученных фосфорсодержащих углей являются ярко выраженные катионообменные свойства благодаря наличию значительного количества кислотных поверхностных функциональных групп (0.8—1.4 ммоль/г, табл. 3). Следует отметить, что модифицирование готового угля фосфорной кислотой приводит к появлению меньшего количества поверхностных функциональных групп кислотного характера по сравнению с карбонизацией углеродного сырья в присутствии фосфорной кислоты (2.2—3.2 ммоль/г) [10–14, 21].

Модифицирование угля фосфорной кислотой приводит к сдвигу изотерм сорбции протонов в отрицательную область, что свидетельствует о формировании поверхностных групп кислотного характера (рис. 1,а). Изотермы сорбции протонов также показывают, что модифицированные фосфорной кислотой угли имеют большую катионообменную емкость по сравнению с окисленным углем.

Т а б л и ц а 3

Точка нулевого заряда (*PZC*), общее количество кислотных групп (Q_t), содержание сильноокислых поверхностных групп (Q_1) и их *pK*

Образец	<i>PZC</i>	Q_t	Q_1	Q_1 , %	<i>pK</i>
		ммоль/г			
Исходный	8.34	0.62	—	0	—
P400	2.22	0.83	0.18	22	2.29
P500	2.19	0.95	0.20	21	2.25
P600	1.94	1.15	0.27	23	1.96
P700	2.11	1.25	0.27	22	2.30
P800	2.19	1.16	0.27	23	2.27
P900	2.01	1.38	0.40	29	2.13
Ox	2.51	1.23	0.16	13	2.67

Распределения поверхностных функциональных групп по константам диссоциации называют (рис. 1,б) наличие пяти типов групп: фосфатных (*pK* 2.2), карбоксильных (только для угля P900, *pK* 5.1), лактонных и/или кето-енольных (*pK* 7.0, 8.5) и фенольных (*pK* 10.6). Модифицирование угля фосфорной кислотой уже при 400 °С приводит к появлению 0.18 ммоль/г фосфатных групп (табл. 3). С ростом температуры термообработки от 400 до 600 °С количество фосфатных групп увеличивается от 0.18 до 0.27 ммоль/г, остается практически постоянным при 600—800 °С и вновь увеличивается при 900 °С (0.4 ммоль/г). Точка нулевого заряда (*PZC*) исследованных углей находится в очень кислой области (1.8—2.2), что свидетельствует о сильно кислотном характере угля (табл. 3). Таким образом, было установлено, что модифицирование фосфорной кислотой, подобно окислению угля [1], придает поверхности фосфорсодержащих углеродных материалов кислотный характер.

Адсорбция ионов тяжелых металлов при разных *pH* может играть важную роль при оценке эффективности использования таких фосфорсодержащих адсорбентов в качестве энтеросорбентов, которые могут выводить примеси ядовитых металлов из разных участков желудочно-кишечного тракта при различных отравлениях. Способность к поглощению ионов тяжелых металлов, как обычно, определяется количеством кислотных поверхностных групп той или иной природы [1, 2, 7, 8, 22].

Адсорбция ионов меди на всех изученных углях возрастала с увеличением pH раствора независимо от общего содержания меди в растворе (рис. 2). Очевидно, что наблюдаемое увеличение адсорбции с ростом pH происходит вследствие депротонирования поверхностных функциональных групп и образования поверхностных комплексов с ионами меди [22, 23]. При $\text{pH} > 4.5$ —5 концентрация свободных ионов меди уменьшается также за счет образования нерастворимых гидросокомплексов меди [24]. Помутнение раствора вследствие образования нерастворимых гидросокомплексов меди визуально отмечалось при высоких $\text{pH} > 4.5$ —5 в растворах с общей концентрацией меди 500 мг/л. Следует отметить довольно значительную адсорбцию ионов меди в сильноокислой области, что является важным для оценки эффективности использования фосфорсодержащих углеродных адсорбентов в качестве энтеросорбентов.

Увеличение температуры модифицирования угля фосфорной кислотой приводит к росту степени извлечения меди. Этот эффект более выражен при поглощении из раствора с меньшей концентрацией меди (рис. 2,а). Степень извлечения меди на модифицированных фосфорной кислотой углях была сравнима с поглощением ионов меди окисленным углем. Этот факт показывает, что модифицирование углеродных адсорбентов фосфорной кислотой можно рассматривать как эффективный способ создания поверхностных функциональных групп, альтернативный способу окисления угля различными окислителями.

Найдено также, что степень извлечения ионов меди больше при сорбции из менее концентрированных растворов. Так, для растворов с исходной концентрацией ионов меди (50 мг/л) степень извлечения достигает 1 при $\text{pH} > 6$, в то время как при адсорбции из более концентрированных растворов (500 мг/л) максимальная степень извлечения составляет лишь 0.7 (рис. 2).

Для исследования сорбционных свойств по отношению к свинцу были выбраны два образца модифицированных углей с наименее (P600) и наиболее (P900) развитой пористой структурой (табл. 2). Уголь, модифицированный при 900 °C (P900), имеет наибольшее количество поверхностных функциональных групп кислого характера (табл. 3). Для сравнения использовали окис-

ленный уголь (Ox), не содержащий гетероатомы фосфора. На рис. 3 приведены зависимости сорбции ионов свинца от pH, которые показывают более высокую сорбционную емкость фосфорсодержащих углей во всем диапазоне исследованных pH по сравнению с окисленным углем. Этот факт можно объяснить наличием фосфатных групп на поверхности модифицированных углей, имеющих большее сродство к ионам свинца по сравнению с карбоксильными группами окисленного угля.

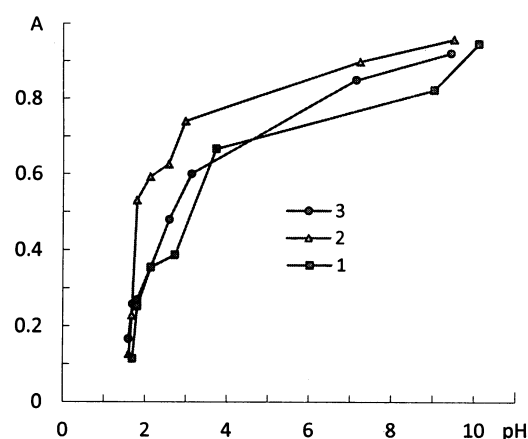


Рис. 3. Зависимость сорбции ионов Pb^{2+} (А) углями, модифицированными фосфорной кислотой при 600 (P600) и 900 °C (P900), а также на угле, окисленном азотной кислотой (Ox), от pH раствора: 1 — Ox; 2 — P900; 3 — P600.

Известно, что в организме человека ионы тяжелых металлов связаны с молекулами альбумина, который выполняет транспортную функцию. Поэтому было проведено также исследование селективности сорбции ионов меди модифицированным фосфорной кислотой углем в присутствии яичного альбумина (рис. 4). Оказалось, что при $\text{pH} < 4.5$ присутствие альбумина в растворе практически не влияет на извлечение ионов меди фосфорсодержащим углем, что свидетельствует о высокой селективности адсорбции. При более высоких pH наблюдается небольшое (10—20 %) снижение степени извлечения ионов меди в присутствии белка. Высокая селективность сорбции обуславливает перспективность применения модифицированных углеродных адсорбентов для лечения отравлений тяжелыми металлами, которые являются одними из наиболее токсических веществ [15].

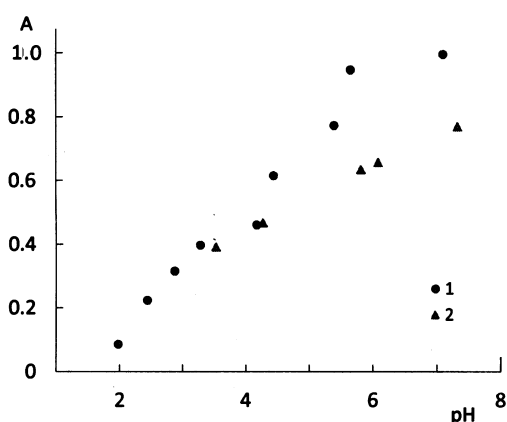


Рис. 4. Степень извлечения ионов меди (A) на фосфорсодержащем угле Р600 в отсутствие (1) и в присутствии (2) яичного альбумина (1 г/л).

Проведенные исследования закономерностей получения фосфорсодержащих углей, их структуры и свойств позволяют обосновать подход к созданию фосфорсодержащего угля из нового вида сырья — активированного угля из кокосового ореха, разработать принципы регулирования их свойств путем введения гетероатомов фосфора.

ВЫВОДЫ. Получены новые фосфорсодержащие углеродные сорбенты путем модифицирования фосфорной кислотой угля из кокосового ореха при температурах 400—900 °С в токе аргона. Исследована пористая структура фосфорсодержащих углей. Показано, что модифицирование угля фосфорной кислотой приводит к разрушению пористой структуры. Методом потенциометрического титрования показано наличие 4–5 типов поверхностных групп. Из них 22—29 % составляют фосфатные группы. При увеличении температуры термообработки количество фосфатных групп постоянно возрастает.

Установлено, что модифицирование фосфорной кислотой приводит к внедрению 2.8—6.5 % фосфора в структуру угля в виде фосфатных групп. Модифицирование активированного угля фосфорной кислотой подобно окислению угля придает поверхности углеродных материалов кислотный характер. Изучена адсорбция ионов меди и свинца при различных pH. Показано, что увеличение температуры модифицирования угля приводит к увеличению степени извлечения меди и свинца. При увеличе-

нии pH раствора степень извлечения меди и свинца растет. Степень извлечения меди и свинца из растворов модифицированными фосфорной кислотой углями сравнима с поглощением этих ионов окисленным углем.

Показано, что присутствие яичного альбумина в растворах с pH > 4.5 несколько снижает (на 10—20 %) степень извлечения ионов меди модифицированным фосфорной кислотой углем. Высокая адсорбционная емкость фосфорсодержащих углей по отношению к ионам меди в присутствии яичного альбумина свидетельствует о перспективности использования полученных модифицированных углей в качестве медцинских сорбентов.

РЕЗЮМЕ. Одержано нове фосфорвмісне вугілля шляхом просочення активного вугілля з кокосового горіху фосфорною кислотою з наступною термообробкою при 400—900 °С в атмосфері аргону. Досліджено його структурні параметри та сорбційні властивості щодо йонів важких металів (Cu^{2+} , Pb^{2+}) при різних pH і різних вихідних концентраціях солей. Показано, що збільшення температури обробки та вмісту фосфору приводять до зростання ступеня сорбції міді.

SUMMARY. New phosphorus-containing carbon has been prepared by impregnating coconut active carbon with phosphoric acid followed by thermal treatment at 400—900 °C in argon atmosphere. Structural parameters and adsorption properties towards heavy metal ions (Cu^{2+} , Pb^{2+}) have been investigated at different pH and various initial concentrations. It has been shown that increasing heat treatment temperature and phosphorus content increased the degree of copper removal.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Тарковская И.А.* // Окисленный уголь. -Киев: Наук. думка, 1981.
2. *Селективная сорбция и катализ на активных углях и неорганических ионитах* / Под ред. В.В.Стрелко. -Киев: Наук. думка, 2008.
3. *Derbyshire F., Jagtoyen M., Andrews R. et al.* // Chem. phys. carbon / Ed. L.R.Radovic. -New York: Marcel Dekker, 2000. -P. 1—66.
4. *Rodriguez-Reinoso F.* // Handbook of porous solids / Ed. F.Schuth, K.S.W.Sing, J.Weitkamp. -Weinheim, Germany: Wiley, 2002. -P. 1766—1827.
5. *Bansal R.C., Goyal M.* Activated Carbon adsorption. -Boca Raton: CRC Press, 2005.
6. *Mikhailovsky S.V., Nikolaev V.G.* // Activated carbon surfaces in environmental remediation / Ed. T.J.Bandosz.

-
- Amsterdam: Academ. Press, 2006. -P. 529—561.
7. Puziy A.M., Tascon J.M.D. // Novel carbon adsorbents / Ed. J.M.D.Tascon. -Amsterdam: Elsevier, 2012. -P. 245—267.
 8. Пузій А.М. // Теорет. и эксперимент. химия. -2011. -**47**, № 5. -P. 265—278.
 9. Puziy A.M., Poddubnaya O.I., Gawdzik B. et al. // Adsorpt. Sci. Technol. -2007. -**25**, № 8. -P. 531—542.
 10. Puziy A.M., Poddubnaya O.I., Martinez-Alonso A. et al. // Carbon. -2002. -**40**, № 9. -P. 1493—1505.
 11. Puziy A.M., Poddubnaya O.I., Martinez-Alonso A. et al. // Ibid. -2003. -**41**, № 6. -P. 1181—1191.
 12. Puziy A.M., Poddubnaya O.I., Martinez-Alonso A. et al. // Ibid. -2005. -**43**, № 14. -P. 2857—2868.
 13. Puziy A.M., Poddubnaya O.I., Martinez-Alonso A. et al. // Ibid. -2007. -**45**, № 10. -P. 1941—1950.
 14. Puziy A.M., Poddubnaya O.I., Gawdzik B. et al. // Appl. Surf. Sci. -2007. -**253**, № 13. -P. 5736—5740.
 15. World Health Organization. Guidelines for drinking-water quality. -Geneva: WHO Press, 2011.
 16. Ставицкая С.С. Гибридные углеродно-минеральные лечебные препараты различного состава с улучшенными терапевтическими свойствами. -Saarbrucken: Lambert Academ. Publ., 2012.
 17. Gor G.Y., Thommes M., Cychosz K.A. et al. // Carbon. -2012. -**50**, № 4. -P. 1583—1590.
 18. Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W. et al. // Pure Appl. Chem. -1985. -**57**, № 4. -P. 603—619.
 19. Puziy A.M., Matynia T., Gawdzik B. et al. // Langmuir. -1999. -**15**, № 18. -P. 6016—6025.
 20. Puziy A.M., Poddubnaya O.I., Ritter J.A. et al. // Carbon. -2001. -**39**, № 15. -P. 2313—2324.
 21. Puziy A.M., Poddubnaya O.I., Sobiesiak M. et al. // Adsorption. -2013. -**19**, № 2—4. -P. 717—722.
 22. Puziy A.M., Poddubnaya O.I., Zaitsev V.N. et al. // Appl. Surf. Sci. -2004. -**221**, № 1—4. -P. 421—429.
 23. Пузій О.М., Піддубна О.І., Зайцев В.М. // Доп. НАН України. -2010. -№ 11. -P. 119—125.
 24. Baes C.F., Mesmer R.E. The hydrolysis of cations. -New York: Wiley, 1976.

Институт сорбции и проблем эндоэкологии
НАН Украины, Киев

Поступила 30.09.2013