ХИМИЯ

УДК 541.183

DOI: 10.21779/2542-0321-2019-34-4-86–90

Д.И. Рабаданова^{1,2}, Д.А. Свешникова^{1,2}, И.Р. Ахмедов^{1,3}, М.М. Гафуров¹, М.Г. Какагасанов^{1,3}

К вопросу получения активированных углей из растительного сырья Республики Дагестан

¹ Дагестанский Федеральный исследовательский центр РАН, Аналитический центр коллективного пользования; Россия, 367001, г. Махачкала, ул. М. Гаджиева, 45.

² Институт проблем геотермии ДНЦ РАН; Россия, 367030, г. Махачкала, пр. И. Шамиля, 39а; Kleopatra55589@mail.ru

³ Институт физики Дагестанского Федерального исследовательского центра РАН; Россия, 367003, Республика Дагестан, г. Махачкала, ул. М. Ярагского, 94.

Изучены текстурные и сорбционные свойства активированных углей, полученных из древесины персикового дерева, по отношению к ионам Rb^+ , Cs^+ , Cu^+ . Установлено влияние концентрации фосфорной кислоты, используемой при активации исходного сырья, а также режима термообработки на величину удельной поверхности и удельного объема микропор. Показано, что сорбционная активность активированного угля из древесины персикового дерева, полученного в «шоковом» режиме, обладает повышенной селективностью к ионам рубидия.

Ключевые слова: *древесина персикового дерева, химическая модификация, «шоковый» режим, сорбция.*

Введение

Сорбционный метод является одним из перспективных при извлечении различных соединений из водных растворов и аналитического концентрирования микропримесей. В качестве сорбентов наибольшее распространение получили активированные угли (АУ).

Изучение сорбционных свойств активированных углей ведется как в России, так и в других странах. В настоящее время перспективным направлением является использование различных новых источников сырья для получения углеродных сорбентов с необходимыми свойствами. Так, в ряде стран (Испания, Китай, Индия, Япония, Украина, Израиль) для этих целей применяется местное сырье как растительного, так и животного происхождения [1–8].

Большое разнообразие растительного мира Дагестана создает предпосылки для успешного решения задачи получения на основе этой растительной продукции сорбентов, обладающих высокой емкостью по отношению к различным компонентам. Возможность варьирования методов предобработки (термической, химической, комбинированной) позволяет получать сорбенты с необходимыми характеристиками с учетом конкретных областей их применения. Актуальной задачей становятся исследования применения доступного в регионе воспроизводимого сырья для получения АУ в качестве адсорбента для очистки питьевых вод.

Современные технологии получения активированных углей из растительного сырья основаны на физической и химической активации. Физическая активация включает две основные стадии: карбонизацию растительного сырья при 400–1000 °С без доступа воздуха и его активацию CO₂, или водяным паром. Химическая активация проводится в одну стадию, которая совмещает карбонизацию прекурсора и активацию продукта в присутствии химического промотора. В качестве активирующих агентов могут быть использованы ZnCl₂, KOH, K₂SO₄, H₃PO₄ и др.

Экспериментальная часть

В настоящей работе АУ были получены из древесины персикового дерева, заготовленной в равнинных районах Дагестана. Химическую активацию исходного сырья раствором фосфорной кислоты различной концентрации (25–40 %) в массовом соотношении 1:1 осуществляли при температуре 85 °С в течение 48 ч. После фильтрования углеродный материал высушивали в сушильном шкафу при температуре 105 °С до постоянного веса.

Стадию термической обработки проводили в лабораторной печи (ЛП) с кварцевым реактором, подробное описание которой дано в [9], разработанной и изготовленной в Аналитическом центре коллективного пользования ДФИЦ РАН. ЛП предназначена для получения углеродных сорбентов из природного сырья, в том числе из сырья, модифицированного агрессивными химическими соединениями при температуре до 1000 °С, а также в среде различных газов и в вакууме. Карбонизацию осуществляли в атмосфере аргона при скорости нагрева 10 °С/мин до температуры 600 °С с выдержкой при данной температуре в течение 1 ч (в некоторых случаях режим нагрева был иной и температура 600 °С достигалась за 5 мин, так называемый «шоковый» режим). Полученный образец выдерживался при 400 °С в течение 20–40 мин в воздушной среде, затем охлаждался до комнатной температуры.

Измерение удельной поверхности полученных образцов АУ, удельного объема пор и распределения пор по размерам осуществляли с помощью прибора СОРБИ-MS (Россия). Определение количества и констант диссоциации поверхностных функциональных групп кислотного характера проводили методами Боэма и потенциометрического титрования [10]. Сорбционные свойства полученных АУ были изучены по отношению к некоторым ионам (Rb⁺, Cs⁺ и Cu²⁺). Эксперименты проводились в статических условиях. Адсорбцию исследуемых катионов оценивали по убыли их в растворе. Анализ содержания этих ионов до и после адсорбции проводили с помощью атомно-абсорбционного метода на атомном спектрометре АА 7000 фирмы Shimadzu (Япония). Количество адсорбированных ионов рассчитывали по формуле:

$$\Gamma = \frac{(C_0 - C_i) \cdot V}{m \cdot 1000}, \quad (1)$$

где C_0 и C_i – концентрации соответственно исходного раствора и раствора после адсорбции, мг/дм³, V – объем раствора, мл, m – масса сорбента, г.

Результаты и обсуждение

Из табл. 1, в которой приведены текстурные характеристики АУ, полученных при различных условиях, видно, что с увеличением концентрации фосфорной кислоты, используемой при активации, удельная поверхность и удельный объем микропор уменьшаются.

Таблица 1. Текстурные характеристики образцов АУ

№ образца	Концентрация H_3O_4 , %	Режим термообработки	$S_{уд}$, м ² /г	$V_{ли}$, см ³ /г
1	20	стандартный	588	0,182
2	25	стандартный	456	0,132
3	25	шоковый	577	0,186
4	40	стандартный	218	0,070
5	40	шоковый	253	0,079

Термообработка в шоковом режиме несколько увеличивает эти текстурные характеристики по сравнению с обработкой в обычном режиме.

Исследования показали, что на поверхности образцов, выдержанных в воздухе при температуре 400 °С, образуется достаточно большое количество карбоксильных поверхностных групп (0,370–0,690 мг-экв/г) с низкими величинами рК (от 1,5 до 6,2), что создает предпосылки для сорбции на этих углях катионов, адсорбирующихся по ионообменному механизму.

Результаты изучения адсорбции ионов Rb^+ и Cs^+ , а также ионов Cu^{2+} приведены в табл. 2 (нумерация образцов аналогична табл. 1).

Анализ табл. 2 показал, что адсорбция исследуемых ионов имеет место на всех образцах АУ, причем величины их сорбции зависят от концентрации H_3PO_4 , применяемой для химической активации. Интерес представляет результат, полученный на образце 3, на котором величина сорбции Rb^+ превосходит величину сорбции Cs^+ ~ в 3 раза. Аналогичная закономерность наблюдалась и на угле КМ-2, обработанном фосфорной кислотой [11].

Таблица 2. Величины сорбции ($\Gamma_{Me n+}$, мг/г) ионов Rb^+ , Cs^+ , Cu^{2+} на различных образцах АУ

№ образца	$\Gamma_{Me n+}$, мг/г		
	Rb^+	Cs^+	Cu^{2+}
1	3,40	2,25	4,20
2	3,48	2,56	3,64
3	6,71	2,13	3,88
4	1,18	1,42	2,84
5	-	-	4,08

Полученные результаты создают предпосылки для разработки метода разделения ионов Rb^+ и Cs^+ при их совместном присутствии в водных растворах.

Выводы

Таким образом, результаты нашей работы по получению активированных углей химической активацией фосфорной кислотой древесины персикового дерева позволили сделать следующие выводы:

- оптимальной концентрацией H_3PO_4 является 20–25 %;
- использование «шоковой» термообработки при получении АУ позволяет получить активированные угли, обладающие повышенной селективностью к рубидию по сравнению с цезием;

- полученные образцы АУ могут быть использованы и для сорбции ионов меди из водных растворов.

Работа выполнена на оборудовании Аналитического центра коллективного пользования ДФИЦ РАН.

Литература

1. Gomez-Tamayo M., Macias-Garcia A., Diez M.A.D., Cuerda-Correa E.M. Adsorption of Zn(II) in aqueous solution by activated carbons prepared from evergreen oak (*Quercus rotundifolia* L.) // J. Hazard. Mat. – 2008. – V. 153. – P. 28–36.
2. Jaramillo J., Gomez-Serrano V., Alvarez P.M. Enhanced adsorption of metal ions onto functionalized granular activated carbons prepared from cherry stones // J. Hazard. Mat. – 2009. – V. 161. – P. 670–676.
3. Yadav S., Tyagi D.K., Yadav O.P. Equilibrium and kinetic studies on adsorption of aniline blue from aqueous solution onto rice husk carbon // Inter. Journal of Chemistry Research. – 2011. – V. 2. – P. 59–64.
4. Пузий А.М. Способы получения, структура и физико-химические свойства фосфорилированных углеродных адсорбентов // Теоретическая и экспериментальная химия. – 2011. – Т. 47. – С. 265–278.
5. Чеснокова Н.В., Микова Н.М., Иванов И.П., Кузнецова Б.Н. Получение углеродных сорбентов химической модификацией ископаемых углей и растительной биомассы // Сибирский федеральный университет. – 2014. – С. 42–53.
6. Yakout S.M., Sharaf G. Characterization of activated carbon prepared by phosphoric acid activation of olive stones// Arabian Journal of Chemistry. – 2016. – V. 9. – P. 1155–1162.
7. Yiping Luo, Dong Li, Yichao Chen, Xiaoying Sun, Qin Cao, Xiaofeng Liu. The performance of phosphoric acid in the preparation of activated carbon-containing phosphorus species from rice husk residue // Materials for life sciences, 2019.
8. Shamsuddin M.S., Yusoffa N.R.N., Sulaimana M.A. Synthesis and characterization of activated carbon produced from kenaf core fiber using H_3PO_4 activation // Procedia Chemistry. – 2016. – № 19. – P. 558–565.
9. Ахмедов И.Р., Гафуров М.М., Какагасанов М.Г. и др. Лабораторная печь с кварцевым реактором // Научное приборостроение. – 2018. – Т. 28. – С. 15–19.
10. Boehm H.P. Chemical Identification of surface groups.//In: Advances in catalysis and related subjects. – 1966. – V. 16. – P. 179–274.
11. Свешникова Д.А., Гафуров М.М., Атаев М.Б. и др. Сорбция ионов рубидия и цезия на химически модифицированных активированных углях // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2013. – Т. 4. – С. 27–36.

Поступила в редакцию 30 мая 2019 г.

UDC 541.183

DOI: 10.21779/2542-0321-2019-34-4-86–90

To the question of obtaining activated coals from plant raw materials of the Republic of Dagestan

D.I. Rabadanova^{1, 2}, D.A. Sveshnikov^{1, 2}, I.R. Akhmedov^{1, 3}, M.M. Gafurov¹, M.G. Kakagas-anov^{1, 3}

¹ *Analytical Center for Collective Use, DFRC of RAS; 367001, Makhachkala, M. Gadzhiev st., 45.*

² *Institute of Geothermy Problems, DFRC of RAS; Russia, 367030, Makhachkala, pr. I. Shamil, 39a; Kleopatra55589@mail.ru.*

³ *Institute of Physics, DFRC of RAS; Russia, 367003, Republic of Dagestan, Makhachkala, M. Yaragsky st., 94.*

Texture and sorption properties of activated carbons obtained from peach wood with respect to Rb⁺, Cs⁺, Cu²⁺ ions were studied. The influence of the concentration of phosphoric acid used in the activation of the feedstock, as well as the heat treatment mode on the value of the specific surface and the specific volume of micropores is established. The research has shown that the sorption activity of activated carbon from the wood of a peach tree, obtained in the "shock" mode, has a high selectivity to rubidium ions.

Keywords: *peach wood, chemical modification, «shock» mode, sorption.*

Received 30 May, 2019