

МЕХАНОХИМИЧЕСКОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ В ВОЗДУШНОЙ СРЕДЕ

© И. С. Гришин¹, Н. Н. Смирнов¹, Д. Н. Смирнова²

¹ Ивановский государственный химико-технологический университет,
153000, г. Иваново, Шереметевский пр., д. 7

² Институт химии растворов им. Г. А. Крестова РАН,
153045, г. Иваново, ул. Академическая, д. 1
E-mail: grish.in.03.97@gmail.com

Поступила в Редакцию 18 февраля 2020 г.
После доработки 2 августа 2020 г.
Принята к публикации 7 августа 2020 г.

Изучено влияние механической обработки как способа модифицирования на химические свойства и структуру активированного угля. Механохимическое модифицирование образцов угля осуществляли в роliko-кольцевой вибромельнице при варьировании времени процесса от 5 до 30 мин. Образцы изучались с применением таких методов, как рентгеновская дифракция, инфракрасная спектроскопия, низкотемпературная адсорбция азота. По данным рентгеновского анализа определено, что подвод механической энергии приводит к усилению структурной разупорядоченности активированного угля, выраженному в увеличении микродеформаций. Выявлено уменьшение величины удельной поверхности образцов, время модифицирования которых составляло более 5 мин, одновременно с этим увеличивался суммарный объем пор. Механохимическое модифицирование, проводимое в течение 5 мин и менее, приводило к росту удельной поверхности и снижению объема пор. Результаты потенциометрического титрования и титрования по методу Бема показали, что в процессе модифицирования увеличивается концентрация фенольных и карбоксильных групп. Сделан вывод о том, что механохимическое модифицирование активированного угля в воздушной среде приводит к интенсивному его окислению, результатом которого является образование кислородсодержащих групп, а также их разложение.

Ключевые слова: активированный уголь; механоактивация; модифицирование; окисление
DOI: 10.31857/S0044461820110055

Активированный, или активный, уголь является одним из наиболее распространенных пористых углеродных материалов, которые более чем на 90 мас% состоят из углерода [1]. Активированный уголь получают посредством процесса активирования углеродсодержащего сырья, основной принцип которого заключается в селективной термической обработке, в результате которой образуются многочисленные по-

ры, щели и трещины, соответственно увеличивается площадь поверхности пор на единицу массы. В технологии используются химические и парогазовые способы активирования [2].

Именно хорошо развитая пористая структура и высокая удельная поверхность являются достоинствами активированного угля, определяющими его применение в различных областях химической техно-

логии. Важной особенностью активного угля является его химическое строение, которое не может быть описано стехиометрической формулой. Химическая структура активированного угля формируется в результате его получения и последующей обработки. Кроме углеродного каркаса уголь содержит также различные функциональные группировки, в числе которых фенольные, карбоксильные, кетонные и т. д. [3]. Разумеется, химический состав поверхности угля не является стационарным, он может быть изменен. Более того, химическая структура угля постоянно меняется вследствие сорбции кислорода и последующего окисления [4]. Окисление активированного угля, как и любого другого углеродного материала, является одним из способов его модифицирования [5].

Другим потенциальным методом модифицирования активированного угля может являться механическая обработка (механохимическое модифицирование). Механическое воздействие твердых тел приводит к ускорению химических реакций, в числе которых и реакции окисления [6]. Механическую обработку проводят в основном в измельчающем оборудовании, к которому относят мельницы различного типа действия [7]. Подразумевают, что механическая активация носит импульсный характер и заключается в чередовании процессов возникновения поля напряжения и его релаксации. К особенностям механического воздействия также нужно отнести локальность, т. е. поле напряжений возникает не во всем объеме твердой частицы, а только на ее контакте с другой частицей или рабочим телом. Имеются доказательства того, что деформирование и разрушение твердых тел приводит к возникновению различных богатых энергией промежуточных состояний, распад которых характеризуется выделением значительной части теплоты [8].

Механохимическое модифицирование имеет несколько значимых преимуществ. Во-первых, дешевизна процесса, а во-вторых — отсутствие стоков, которые образуются, например, после химического модифицирования активированного угля с использованием растворов минеральных кислот. В проведенных ранее исследованиях показано, что механическая обработка положительно сказывается на адсорбционных свойствах различных материалов [9–11]. Механохимический синтез может быть использован для получения адсорбентов на основе углеродных волокон [3]. Известен механохимический синтез катализатора на основе углеродного материала для гидролиза целлюлозы [12]. Тем не менее в настоящее время недостаточно сведений о том, как влияет механиче-

ская обработка на структуру, химические свойства и адсорбционную активность активного угля.

Цель работы — исследование процесса механохимического модифицирования активированного угля в воздушной среде, а также определение зависимости его структурных и химических свойств от времени механической обработки.

Экспериментальная часть

В качестве исходного сырья использовался активированный уголь марки БАУ-А ГОСТ 6217–74. Такой выбор был сделан по причине широкой распространенности этого адсорбента, обладающего развитой пористой структурой и высокой адсорбционной емкостью. Для проведения механохимического модифицирования применялась лабораторная роliko-кольцевая вибромельница VM-4. Мелющие тела — стальной цилиндр и кольцо общей массой 1.1 кг. При ударно-истирающем типе воздействия энергонапряженность мельницы составляет $5.4 \text{ кВт} \cdot \text{кг}^{-1}$, частота колебаний — $930 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$.

Механохимическое окисление активированного угля проводили следующим образом. Исходный активированный уголь марки БАУ-А промывали дистиллированной водой с добавлением небольшого количества соляной кислоты для удаления пыли и сажи, после чего помещали в сушильный шкаф и выдерживали там при температуре 70°C до постоянной влажности. После высушивания брали три порции активированного угля по $15.00 \pm 0.05 \text{ г}$, которые подвергали измельчению в роliko-кольцевой вибромельнице VM-4 в течение 5, 15 и 30 мин соответственно. Полученные образцы помещали в плотно закрываемые сосуды во избежание адсорбции газов из атмосферы вследствие высокой реакционной способности сразу после механохимического модифицирования.

Модифицирование осуществляли в измельчающем оборудовании, что приводило к изменению размеров частиц. Распределение частиц по размерам исследовали на приборе Analysette 22 Compact. На основе этих данных рассчитан среднестатистический размер частиц угля.

Рентгеноструктурный анализ проводили на дифрактометре ДРОН-3М по стандартной методике. Рентгенограммы получали при следующих условиях: диапазон измерения (2θ) $5\text{--}80^\circ$, излучение CuK_α с длиной волны $\lambda = 1.54059 \text{ нм}$, параметры источника питания 40 кВ и 20 мА, скорость регистрации $2 \text{ град} \cdot \text{мин}^{-1}$.

Расчет размера кристаллитов и среднеквадратичных значений микродеформаций выполнен с исполь-

зованием модифицированного уравнения Шеррера, которое имеет вид

$$\beta_{\text{ф}} \cos \theta = K\lambda/L + 4\epsilon \sin \theta, \quad (1)$$

где $\beta_{\text{ф}}$ — интегральное физическое уширение рентгеновского профиля образца, L — размер кристаллита, ϵ — среднее квадратичное значение микродеформаций, λ — длина волны рентгеновского излучения, K — безразмерный коэффициент формы частиц, θ — угол дифракции.

В свою очередь $\beta_{\text{ф}}$ рассчитывали с применением функции Гаусса:

$$\beta^2 = \beta_{\text{ф}}^2 + \beta_{\text{инст}}^2, \quad (2)$$

где β — интегральное уширение, $\beta_{\text{инст}}$ — инструментальное уширение.

Типологию поверхностных центров, образующихся вследствие механохимического модифицирования активированного угля, изучали с помощью метода ИК-Фурье-спектроскопии. Регистрацию спектров проводили на спектрометре Avatar 360 FTIR ESP. Образцы готовили методом прессования таблеток с КВг. Диапазон измерения 4000–400 см⁻¹.

Поверхностные функциональные группы образуются преимущественно атомами кислорода, водорода, азота, серы. Оценку количества гетероатомов в структуре образцов активного угля проводили с помощью элементного анализа на CHNSO-анализаторе.

В процессе механохимического модифицирования происходит значительное изменение структуры угля, поэтому было проведено исследование пористой структуры, позволяющее оценить удельную поверхность и объем пор. Измерения проводили на приборе Sorbi-MS по низкотемпературной адсорбции азота по методу Брунауэра–Эммета–Теллера.

Количественную оценку концентрации кислотно-основных функциональных групп проводили двумя способами: титрованием по методу Бема [13] и потенциометрическим титрованием. Результаты потенциометрического титрования позволяют рассчитать распределение функциональных групп по константам кислотной диссоциации (рК) [14]. Для проведения анализа навеску угля массой 0.5 г, взвешенную с точностью до 0.001 г, помещали в химический стакан емкостью 200 мл и добавляли 75 мл дистиллированной воды. При помощи магнитной мешалки перемешивали образованную суспензию и ждали, когда все частицы угля окажутся смоченными водой. В этот момент проводили измерение рН с применением лабораторного иономера И-160МИ, после чего из бюретки добавляли к суспензии раствор 0.1 М НСl, доводя рН до ~2. Суспензию угля титровали раствором 0.1 М NaOH со скоростью 6 мл·ч⁻¹. Титрование проводили до достижения рН ~ 12 при постоянном перемешивании.

Обсуждение результатов

Интенсивный подвод механической энергии приводит к изменению размера частиц угля. Средний размер гранул исходного активированного угля составляет приблизительно 3 мм. В процессе механохимического модифицирования размер частиц угля значительно уменьшается в результате диспергирования. Несмотря на это, результаты лазерного дисперсионного анализа (рис. 1) фиксируют рост среднестатистического размера частиц угля, что может свидетельствовать о постепенном наплаивании частиц друг на друга.

В процессе модифицирования нелинейно изменяется удельная поверхность и объем пор (табл. 1)

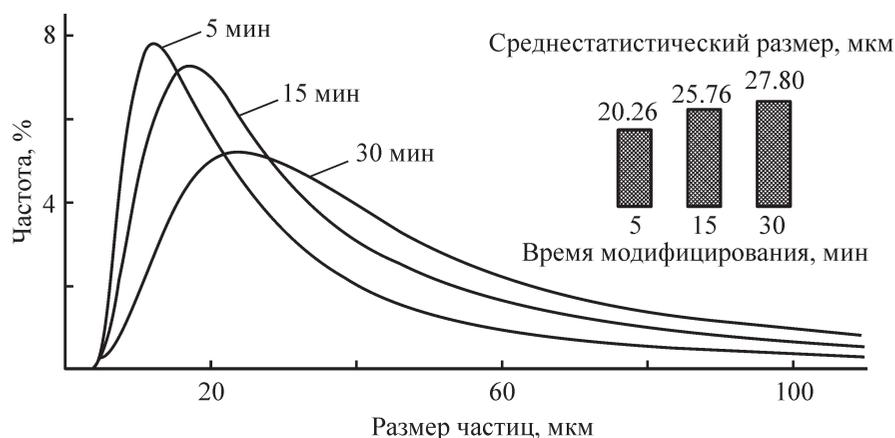


Рис. 1. Распределение частиц образцов угля, подвергнутых механохимическому модифицированию, по размерам.

Таблица 1

Влияние механохимического модифицирования на величину удельной поверхности, суммарного объема пор, элементный состав и структурные параметры активированного угля

Время механохимического модифицирования, мин	Удельная поверхность $S_{уд}$, $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	Суммарный объем пор $V_{п}$, $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$	Содержание, мас%						Размер кристаллита L , Å	Средне-квадратичные микродеформации ϵ , %
			C	O	H	S	N	прочие		
0	1120	0.519	92.97	4.64	1.74	0.38	0.27	—	15.42	7.55
5	1250	0.439	92.15	6.74	0.69	0.08	0.06	0.28	10.42	13.59
15	1051	0.466	89.76	9.52	0.40	0.06	0.02	0.24	13.89	9.64
30	970	0.485	88.14	10.97	0.36	0.02	0.02	0.49	11.83	11.98

активированного угля. Вероятно, в начале механической обработки происходит активная адсорбция кислорода, молекулы которого занимают поры, чем можно объяснить регистрацию экстремальных величин удельной поверхности и объема пор. В начальный момент времени преобладает процесс диспергирования, приводящий к разрушению частиц, но при этом позволяющий раскрыть замкнутые поры активированного угля либо создать новые вследствие окислительных процессов. С увеличением времени механического воздействия начинает преобладать процесс агрегирования. В результате роста частиц некоторые поры перестают быть доступными.

Механохимическое модифицирование приводит к уменьшению удельной поверхности и объема пор, что также было отмечено авторами работы [9]. Аналогичные результаты наблюдаются и при окислении угля без применения механической обработки [4]. Таким образом, интенсивные механические воз-

действия в целом оказывают разрушающее воздействие на пористую структуру углеродного материала.

Данные элементного анализа (табл. 1) свидетельствуют о том, что в результате механохимического модифицирования угля происходит увеличение содержания кислорода вследствие образования функциональных групп на поверхности угля. В то же время в процессе микроволнового модифицирования активированного угля наблюдается обратная зависимость [15].

Строение активированного угля достаточно сложное, поскольку включает в себя несколько типов структурных элементов. В первую очередь это графит и турбостратные структуры. Турбостратную структуру формируют базисные плоскости, имеющие то же строение, что и графитовые плоскости. Они состоят из шестизвенных ароматических циклов атомов углерода, при этом межатомное расстояние в плоскостях турбостратной структуры такое же, как и в графито-

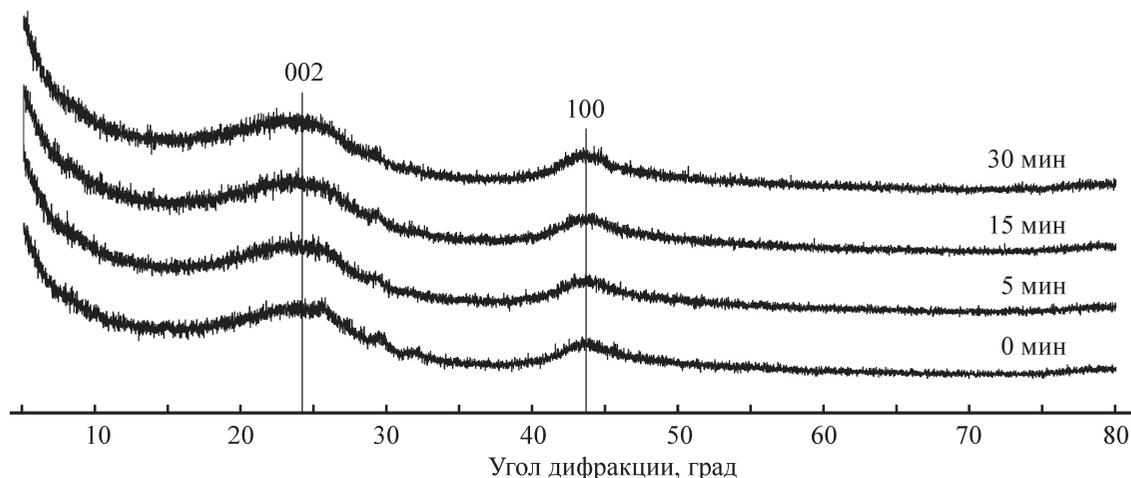


Рис. 2. Рентгенограммы образцов активированного угля в зависимости от времени механохимического модифицирования.

вых плоскостях. Отличие графита от турбостратных структур состоит в том, что в последних плоскости располагаются под разными углами относительно друг друга. Фактически турбостратные структуры образуются в результате значительного нарушения упорядоченности кристаллических структур, в частности графита, из-за деформаций и различных дефектов.

Образование новых фаз в процессе механохимического модифицирования не происходит, рентгенограммы модифицированных образцов (рис. 2) визуально повторяют вид исходного образца активированного угля.

Указанные пики в областях 24° и 44° соответствуют рефлексам графита (002), а также базисных плоскостей турбостратной структуры (100) [16]. Определено, что с увеличением времени механической обработки происходит уменьшение размера кристаллита с одновременным ростом среднеквадратичной величины микродеформаций (табл. 1). Причина снижения размера кристаллита заключается в повышенной реакционной способности атомов углерода, находящихся на боковых гранях кристаллитов. Под воздействием механической энергии атомы углерода переходят в возбужденное состояние, развиваются локальные области с повышенной температурой, что снижает энергию активации реакции взаимодействия с кислородом воздуха. Образующиеся CO и CO₂ удаляются, часть граничных атомов углерода выгорает, уменьшая размер кристаллита. Рост значения среднеквадратичных микродеформаций можно связать с процессом окисления, при котором образующиеся кислородсодержащие группы деформируют базисные плоскости как графита, так и турбостратных струк-

тур. Базисные плоскости графита, которые даже в исходном активированном угле обладают некоторой степенью разупорядоченности, с увеличением времени модифицирования деформируются сильнее и накапливают дефекты. Таким образом, механическая обработка угля приводит к увеличению структурной разупорядоченности [3].

На ИК-спектрах образцов активированного угля (рис. 3) отмечается достаточно широкая полоса в диапазоне $3600\text{--}3200\text{ см}^{-1}$, которая соответствует гидроксильным группам —ОН и адсорбированной воде. В области $2850\text{--}2950\text{ см}^{-1}$ присутствуют валентные колебания алифатических группировок алканов CH_x : 2854 см^{-1} для — CH_2 — и 2923 см^{-1} для — CH_3 .

Пик в районе 1090 см^{-1} свидетельствует о наличии алифатических гидроксильных группировок, причем интенсивность этой полосы возрастает с увеличением времени модифицирования. Волновые числа 1640 и 1740 см^{-1} характеризуют валентные колебания кислородсодержащих функциональных групп: —COOH в карбоксильных кислотах, —C=O в лактоновых или карбонильных группах. Также пики в этой области могут отражать колебания связи C=C в ароматической системе. Область $1400\text{--}1650\text{ см}^{-1}$ характеризует наличие деформационных колебаний —C=O в карбоксильных и карбонильных группах.

Механическое воздействие на активированный уголь приводит к изменению концентрации кислотных группировок разной силы, что подтверждается результатами титрований (табл. 2). Отмечается значительное увеличение концентрации карбоксильных групп ($\text{pK} \sim 4.5$ [17]), особенно для образца, модифицированного в течение 5 мин. В то же время концен-

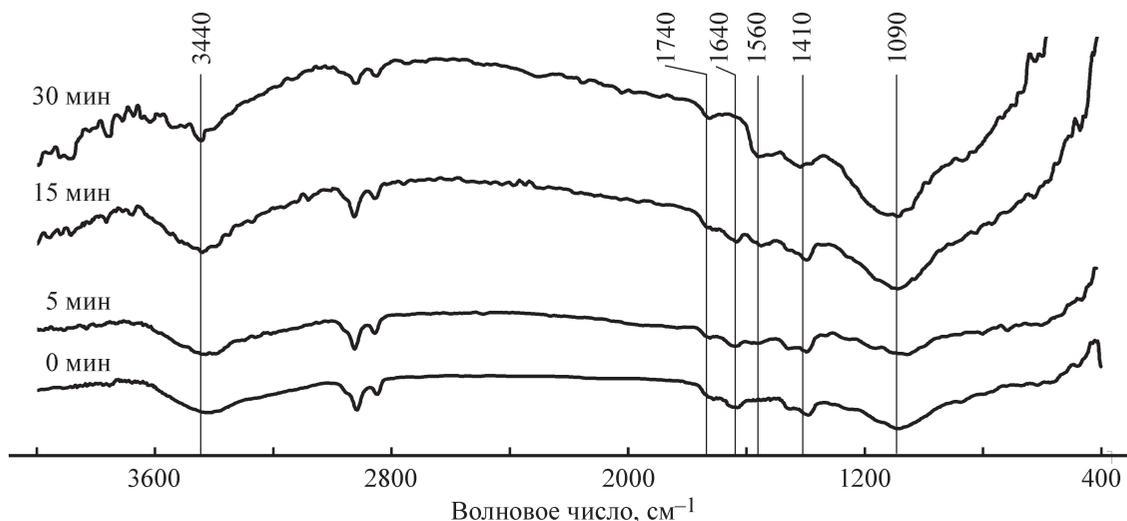


Рис. 3. ИК-спектры образцов активированного угля в зависимости от времени механохимического модифицирования.

Таблица 2

Результаты потенциометрического титрования и титрования по методу Бема образцов активированного угля

Время механохимического модифицирования, мин	Концентрация, ммоль·г ⁻¹							
	потенциометрическое титрование				титрование по методу Бема			
	—COOH	5 ≤ pK ≤ 9	—OH	всего	—COOH	5 ≤ pK ≤ 9	—OH	всего
0	0.047	0.123	0.235	0.405	0.039	0.112	0.213	0.364
5	0.075	0.193	0.265	0.533	0.074	0.194	0.246	0.514
15	0.052	0.175	0.253	0.480	0.063	0.167	0.232	0.462
30	0.068	0.212	0.282	0.562	0.070	0.199	0.268	0.537

трация фенольных групп (pK ~ 10 [17]) возросла не так значительно. Это связано с окислением, которое протекает наиболее активно в начале процесса механохимического модифицирования, когда окисляются уже существующие функциональные группы, а не образуются новые.

В определенный момент поверхность активированного угля насыщается кислородсодержащими функциональными группами. При дальнейшем подводе механической энергии, большая часть которой преобразуется в тепловую, происходит необратимое разложение (выгорание) угля с выделением CO₂ и CO вследствие локального повышения температуры в местах удара частиц друг о друга или о мелющие тела, но уголь не сгорает, поскольку температура его горения не достигается из-за интенсивного теплообмена. Удаление продуктов разложения функциональных групп с поверхности активного угля в газовую фазу должно интенсифицировать дальнейшее окисление угля, так как концентрация этих групп уменьшается. Вышесказанное подтверждается сначала снижением, а затем дальнейшим ростом концентрации кислородсодержащих групп.

Следует обратить внимание на то, что концентрации функциональных групп, вычисленные по результатам титрования по методу Бема, ниже, чем полученные по результатам потенциометрического титрования (табл. 2). Тем не менее результаты титрования коррелируют между собой, и тенденция к увеличению концентрации различных функциональных группировок сохраняется. Аналогичная зависимость отмечается и в литературе [18].

Выводы

Установлено, что механическое воздействие на уголь приводит к изменению удельной поверхности и пористости. Зависимость этих параметров от времени имеет экстремальный характер. Максимум удельной поверхности наблюдается при механической обра-

ботке активированного угля в течение 5 мин, далее происходит ее уменьшение с одновременным ростом объема пор. Структурные параметры угля также подвергаются изменениям. Происходит уменьшение размера кристаллитов вследствие окисления угля, а также увеличение микродеформаций, приводящее к развитию структурной разупорядоченности. Механохимическое модифицирование представляет собой процесс достаточно активного окисления поверхности активного угля, результатом которого становится увеличение концентрации различных кислородсодержащих функциональных групп, в первую очередь кислотных.

Понимание закономерностей процессов, протекающих при подводе механической энергии, позволит повысить эффективность модифицирования активированного угля, которое выражается в привитии функциональных групп, например, фенольных и карбоксильных, а также развитию пористой структуры. Варьируя время процесса механохимического модифицирования, можно достичь этих эффектов по отдельности в зависимости от дальнейшего применения угля. Повышение скорости химических реакций, обусловленное механическим воздействием, также может облегчить химическое модифицирование с использованием кислот, например азотной или серной, твердых соединений, таких как диоксид кремния, и т. д.

Благодарности

Работа выполнена с использованием ресурсов Центра коллективного пользования Ивановского государственного химико-технологического университета (ЦКП ИГХТУ).

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (тема № FZZW-2020-0010).

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Гришин Илья Сергеевич,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2038-3809>

Смирнов Николай Николаевич, д.т.н., проф.,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4774-1363>

Смирнова Дарья Николаевна, к.т.н.,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6976-5277>

Список литературы

- [1] Олонцев В. Ф. Некоторые тенденции в производстве и применении активных углей в мировом хозяйстве // Хим. пром-сть. 2000. № 8. С. 7–12.
- [2] Кельцев Н. В. Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1984. С. 82–91.
- [3] Matović L. L., Vukelić N. S., Jovanović U. D., Kumrić K. R., Krstić J. B., Babić B. M., Đukić A. B. Mechanochemically improved surface properties of activated carbon cloth for the removal of As(V) from aqueous solutions // Arab. J. Chem. 2016. V. 12. N 8. P. 4446–4457. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2016.07.004>
- [4] Jaramillo J., Álvarez P. M., Gómez-Serrano V. Oxidation of activated carbon by dry and wet methods // Fuel Process. Technol. 2010. V. 91. N 11. P. 1768–1775. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.07.018>
- [5] Marsh H., Rodriguez-Reinoso F. Activated Carbon. Amsterdam: Elsevier Science & Technology Books, 2006. P. 322–359.
- [6] Аввакумов Е. Г. Механические методы активации химических процессов. Новосибирск: Наука, 1986. С. 206–250.
- [7] Ходаков Г. С. Физика измельчения. М.: Наука, 1972. С. 8–23.
- [8] Бутягин П. Ю., Стрелецкий А. Н. Кинетика и энергетический баланс в механохимических превращениях // Физика твердого тела. 2005. Т. 47. № 5. С. 830–836.
- [9] Kumrić K. R., Đukić A. B., Trtić-Petrović T. M., Vukelić N. S., Stojanović Z., Grbović Novaković J. D., Matović L. L. Simultaneous removal of divalent heavy metals from aqueous solutions using raw and mechanochemically treated interstratified montmorillonite/kaolinite clay // Ind. Eng. Chem. Res. 2013. V. 52. P. 7930–7939. <https://doi.org/10.1021/ie400257k>
- [10] Nenadović S., Nenadović M., Kovačević R., Matović L. L. Influence of diatomite microstructure on its adsorption capacity for Pb(II) // Sci. Sinter. 2009. V. 41. N 3. P. 309–317. <https://doi.org/10.2298/SOS0903309N>
- [11] San Cristóbal A. G., Castelló R., Martín Luengo M. A., Vizcayno C. Zeolites prepared from calcined and mechanically modified kaolins. A comparative study // Appl. Clay Sci. 2010. V. 49. N 3. P. 239–246. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2010.05.012>
- [12] Shrotri A., Kobayashi H., Fukuoka A. Mechanochemical synthesis of a carboxylated carbon catalyst and its application in cellulose hydrolysis // ChemCatChem. 2016. V. 8. N 6. P. 1059–1064. <https://doi.org/10.1002/cctc.201501422>
- [13] Boehm H. P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons // Carbon. 1994. V. 32. N 5. P. 759–769. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(94\)90031-0](https://doi.org/10.1016/0008-6223(94)90031-0)
- [14] Пухов И. Г., Смирнова Д. Н., Ильин А. П., Смирнов Н. Н. Исследование кислотно-основных свойств поверхности углеродных адсорбентов методом потенциометрического титрования // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. № 12. С. 117–122.
- [15] Ge X., Tian F., Wu Z., Yan Y., Cravotto G., Wu Z. Adsorption of naphthalene from aqueous solution on coal-based activated carbon modified by microwave induction: Microwave power effects // Chem. Eng. Process. 2015. V. 91. P. 67–77. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2015.03.019>
- [16] Tzeng S. S., Hung K. H., Ko T. H. Growth of carbon nanofibers on activated carbon fiber fabrics // Carbon. 2006. V. 44. N 5. P. 859–865. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.10.033>
- [17] Struyf J. A hierarchical structure for an organic chemistry course // World J. Chem. Educ. 2015. V. 3. N 3. P. 51–58. <https://doi.org/10.12691/wjce-3-2-5>
- [18] Salame I. I., Bandoz T. J. Surface chemistry of activated carbons: Combining the results of temperature-programmed desorption, boehm, and potentiometric titrations // J. Colloid Interface Sci. 2001. V. 240. N 1. P. 252–258. <https://doi.org/10.1006/jcis.2001.7596>