

ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ 1,2-ДИХЛОРБЕНЗОЛА НА УГЛЕРОДНОМ НАНОМАТЕРИАЛЕ, ПОЛУЧЕННОМ В РЕЗУЛЬТАТЕ РАЗЛОЖЕНИЯ 1,2-ДИХЛОРЭТАНА НА СПЛАВАХ НИКЕЛЯ

© Ю. И. Бауман^{1,3}, О. В. Нецкина^{1,2}, С. А. Муха¹, И. В. Мишаков^{1,3},
Ю. В. Шубин^{2,4}, В. О. Стояновский¹, А. Ю. Наливайко³,
А. А. Ведягин^{1,3}, А. А. Громов³

¹ Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН,

630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 5

² Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,

630090, г. Новосибирск, ул. Пирогова, д. 2

³ Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,

119049, г. Москва, Ленинский пр., д. 4

⁴ Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН,

630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 3

E-mail: bauman@catalysis.ru

Поступила в Редакцию 8 октября 2020 г.

После доработки 28 октября 2020 г.

Принята к публикации 6 ноября 2020 г.

Представлена концепция комплексной переработки хлорзамещенных углеводородов, включающая каталитическое разложение 1,2-дихлорэтана на сплавах Ni–M с получением углеродного наноматериала (УНМ), который может служить в качестве эффективного сорбента для адсорбционной очистки воды от 1,2-дихлорбензола. В работе синтезирована и исследована серия микродисперсных сплавов Ni–Pd (5%) и Ni–Mo (5%). Образцы изучены в качестве катализаторов в реакции разложения паров C₂H₄Cl₂ при 600°C с получением углеродного наноматериала. Показано, что добавление 5% второго металла к никелю способствует увеличению выхода углеродного наноматериала с 20.1 до 25.4 (Ni–Pd) и 31.8 г_{УНМ}·г⁻¹·кат (Ni–Mo). По данным электронной микроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния, углеродный продукт представлен нановолокнами сегментированной структуры, состоящими из плохо упорядоченной фазы графита. Удельная поверхность углеродного наноматериала составила 230–280 м²·г⁻¹. Полученные образцы УНМ/Ni, УНМ/Ni–Pd и УНМ/Ni–Mo испытаны в качестве адсорбентов, использующихся для очистки воды от растворенного 1,2-дихлорбензола (с₀ = 73–880 мкмоль·л⁻¹) в режиме статической адсорбции. Построены изотермы адсорбции 1,2-дихлорбензола и установлено, что степень заполнения поверхности образцов углеродного наноматериала адсорбатом при достижении равновесного состояния составляет 43–47%, что более чем в 2 раза превышает эффективность использования активного угля АГ-2000 (S_{БЭТ} = 1230 м²·г⁻¹).

Ключевые слова: углеродная эрозия; углеродные нановолокна; сплавы никеля; хлорорганические соединения; 1,2-дихлорэтан; каталитическое разложение; 1,2-дихлорбензол; адсорбция; адсорбционная емкость; утилизация хлоруглеводородов; очистка воды

DOI: 10.31857/S0044461820120099

Хлорорганические соединения широко используются в промышленности и сельском хозяйстве в качестве реагентов для гидроразрыва нефте- и газоносных пластов, растворителей, трансформаторных

масел, пестицидов, а также как промежуточные соединения при получении устойчивых красителей, пигментов, антибактериальных препаратов [пропитка для древесины, кожаных изделий] и лекарственных

субстанций [1]. Алифатические хлорзамещенные углеводороды [например, 1,2-дихлорэтан (1,2-ДХЭ)] применяются в крупнотоннажном синтезе мономеров, использующихся в процессах полимеризации (получение поливинилхлорида). Синтез винилхлорида из 1,2-дихлорэтана сопровождается накоплением значительного количества отходов, переработка которых представляет серьезную проблему [2]. В то же время хлорорганические соединения, особенно ароматического ряда, обладают высокой токсичностью для живых организмов. Следует отметить, что эти соединения очень медленно разлагаются в окружающей среде [3].

Вследствие высокой стабильности хлорсодержащие ароматические соединения были отнесены к стойким органическим загрязнителям, которые признаны опасными для здоровья человека и окружающей среды [4]. Согласно Стокгольмской конвенции о стойких органических загрязнителях,* промышленно-произведенные соединения данного типа должны быть ликвидированы, а также уменьшено количество непреднамеренно образующихся выбросов стойких органических загрязнителей. Тем не менее полностью отказаться от использования хлорароматических соединений невозможно, поэтому остро стоит вопрос разработки технологий очистки сточных вод от этих соединений. Отдельной задачей является ликвидация последствий выбросов хлорароматических соединений в окружающую среду, поскольку перед утилизацией требуется их извлечение из природных объектов, где они могут содержаться в чрезвычайно низкой концентрации вследствие их плохой растворимости. Так, содержание в воде растворенного 1,2-дихлорбензола не превышает $0.129 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$, или $880 \text{ мкмоль}\cdot\text{л}^{-1}$, при 20°C .**

Основным способом очистки воды от хлорорганических соединений является их адсорбция на активных углях [5, 6]. Концентрирование данных соединений на адсорбенте позволяет вернуть их в технологический цикл, в том числе в качестве исходного сырья для синтеза углеродных материалов [7], которые в дальнейшем можно использовать как адсорбенты в очистке сточных вод от хлорорганических загрязнений, включая хлорароматические соединения.

Наиболее привлекательным методом переработки хлорорганических соединений представляется

способ каталитического разложения хлорорганических соединений, позволяющий перерабатывать многокомпонентную смесь хлорзамещенных углеводородов с получением углеродного наноматериала в качестве основного продукта [8]. В наших недавних работах показана перспектива использования массивных сплавов Ni–M (M = Cr, Pd, Mo и т. д.) в качестве катализаторов для данного процесса [9]. Формирование активных частиц, катализирующих рост углеродных нитей, происходит в результате углеродной эрозии сплава, спонтанно протекающей в ходе контакта Ni–M с коррозионно-агрессивной реакционной средой, содержащей пары хлоруглеводородов. Использование промотирующих добавок металлов в составе сплавов с никелем позволяет обеспечивать высокую производительность катализаторов по углеродному продукту — $100 \text{ г}\cdot\text{г}^{-1}_{\text{кат}}$ и более. В недавних работах было показано, что палладий [10] и молибден [11] относятся к числу наиболее эффективных модификаторов, позволяющих повысить каталитическую активность и стабильность никеля на примере реакции каталитического пиролиза 1,2-дихлорэтана.

Цель работы — исследование адсорбционной способности углеродного наноматериала, образующегося в качестве продукта каталитического разложения 1,2-дихлорэтана, по отношению к ароматическому хлорзамещенному углеводороду — 1,2-дихлорбензолу (1,2-ДХБ).

Экспериментальная часть

В качестве предшественников катализаторов были приготовлены массивные микродисперсные сплавы на основе никеля — Ni–Pd и Ni–Mo, содержащие 5 мас% палладия и молибдена соответственно. Образцы сплавов были синтезированы методом осаждения с последующей прокалкой осадка в восстановительной среде [12]. Для получения сплавов Ni–Pd использовали растворы K_2PdCl_4 (ОАО «Красцветмет», х.ч.) и $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ОАО «РЕАКТИВ», х.ч.), а в качестве осадителя — раствор 0.1 М NaHCO_3 (ЗАО «Союзхимпром», х.ч.). Полученный осадок тщательно промывали, сушили и затем подвергали восстановительной термообработке при 800°C в атмосфере водорода. Аналогичная методика была применена для приготовления образца сравнения Ni(100%).

Синтез никель-молибденовых сплавов проводили из солей никеля и молибдена: $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ (синтезирован по методике***) и $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ (АО

* Стокгольмская конвенция о стойких органических загрязнителях. Ратифицирована Федеральным законом № 164-ФЗ от 27.06.2011.

** *Yalkowsky S. H., Yan H.* Handbook of aqueous solubility data. CRC Press, 2003. P. 205–206.

*** *Ключников Н. Г.* Руководство по неорганическому синтезу. М.: Химия, 1965. С. 372.

«РЕАХИМ», х.ч.). Соли-предшественники в необходимом соотношении растворяли в 10%-ном растворе $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (ООО «Сигма Тек», х.ч.). Полученный раствор приливали к избытку ацетона (АО «РЕАХИМ», ос.ч.), предварительно охлажденного до 0°C . Выпавший осадок отфильтровывали, промывали и сушили на воздухе в течение 12 ч, после чего прокачивали в токе водорода при температуре 800°C в течение 1 ч. Охлаждение образцов проводили в токе гелия.

Полученные сплавы никеля (Ni, Ni–Pd и Ni–Mo) были использованы в качестве предшественников для самоорганизующихся катализаторов разложения хлорзамещенных углеводородов. Каталитическое разложение 1,2-дихлорэтана (ООО «Компонент-Реактив», х.ч.) с получением углеродного наноматериала (УНМ) осуществляли в проточном реакторе с кварцевым вкладышем при 600°C . После загрузки навески сплава в реактор-вкладыш проводили нагрев печи реактора в потоке инертного газа-носителя до требуемой температуры реакции. Навеска предшественника катализатора составляла 2.00 ± 0.02 мг. Скорость нагрева печи составляла 15 град·мин $^{-1}$. По достижении температуры реакции образец подвергали обработке в потоке водорода в течение 15–20 мин с целью активации поверхности.

По окончании стадии восстановления образца в реактор подавали реакционную смесь, содержащую пары 1,2-дихлорэтана (6 об%), водород (38 об%) и аргон (56 об%). В результате взаимодействия образца сплава с реакционной смесью происходило накопление углеродного продукта за счет разложения $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$. Время реакции составляло 2 ч. По завершении эксперимента реактор охлаждали в потоке аргона до температуры окружающей среды и выгружали образец углеродного наноматериала. Количество образовавшегося углеродного продукта на образце сплава определялось взвешиванием на аналитических весах.

Расчет выхода углеродного продукта проводили по формуле

$$\chi = \frac{m_{\text{прод}} - m_{\text{кат}}^0}{m_{\text{кат}}^0}, \quad (1)$$

где χ — удельный выход углеродного продукта (гУНМ·г $^{-1}$ кат), $m_{\text{прод}}$ — масса углеродного продукта после эксперимента (г), $m_{\text{кат}}^0$ — масса навески образца сплава (г).

Образцы углеродного наноматериала, синтезированные в результате разложения 1,2-дихлорэтана, обозначены: УНМ/Ni, УНМ/NiPd и УНМ/NiMo.

Фазовый состав образцов-предшественников Ni, Ni–Pd и Ni–Mo исследовали методом рентгенофазо-

вого анализа на дифрактометре XRD-7000 (Shimadzu) с излучением $\text{Cu}_{K\alpha}$ (Ni-фильтр) при длине волны 1.54178 \AA . Для определения фазового состава выполняли сканирование в диапазоне углов 2θ 10° – 120° с шагом 0.05° . Для уточнения параметров ячейки проводили дополнительное сканирование в дальних углах $2\theta = 140^\circ$ – 147° [область рефлекса (331)] с шагом 0.02° . Средний размер первичных кристаллитов (область когерентного рассеяния) оценивали по формуле Шеррера.

Химический состав полученных сплавов контролировали методом атомно-абсорбционной спектроскопии на спектрофотометре ICE-3000 (Solaar). Перед измерением навеску образцов растворяли в азотной кислоте.

Исследование вторичной структуры исходных сплавов и соответствующего углеродного продукта проводили при помощи растровой электронной микроскопии на приборе JSM-6460 (JEOL). Морфологические особенности тонкой структуры углеродных наноматериалов были изучены методом просвечивающей электронной микроскопии на микроскопе JEM-2010CX (JEOL).

Текстурные характеристики полученных углеродных наноматериалов определяли методом низкотемпературной адсорбции/десорбции азота. Изотермы адсорбции измеряли при 77 К на автоматизированном приборе ASAP-2400 (Micromeritics). Температура предварительной дегазации образцов углеродного наноматериала составляла 300°C .

Спектры комбинационного рассеяния образцов регистрировали на спектрометре комбинационного рассеяния Horiba Jobin Yvon HR800 (Horiba), оснащенном микроскопом Olympus BX41 (Olympus), 1024-пиксельным CCD-детектором, решеткой $1800 \text{ г} \cdot \text{мм}^{-1}$ и лазером Nd:YAG с длиной волны 532 нм и мощностью 15 мВт. Спектры регистрировали в геометрии обратного рассеяния с использованием объектива SLMPlan N 50 \times с размером пятна в фокусе ~ 2 мкм. Мощность лазера дополнительно ослаблялась для предотвращения термического разложения образцов до уровня ниже 0.8 мВт.

Изучение адсорбционных свойств синтезированных образцов углеродного наноматериала по отношению к 1,2-дихлорбензолу (Sigma-Aldrich, х.ч.) проводили в равновесных условиях [13]. В качестве образца сравнения использовали активный уголь марки АГ-2000 (АО «ЭНПО «Неорганика»). Процесс адсорбции изучали статическим методом. Растворы 1,2-дихлорбензола готовили путем разбавления насыщенного водного раствора ($880 \text{ мкмоль} \cdot \text{л}^{-1}$). Навески углеродных материалов массой 0.006 г по-

мешали в приготовленные растворы объемом 60 мл. Во избежание влияния внутридиффузионного фактора растворы с навеской углеродного наноматериала равномерно встряхивали с помощью шейкера (LS-110, LOIP). Продолжительность процесса адсорбции составляла 24 ч при температуре 20°C [14].

Концентрацию водного раствора 1,2-дихлорбензола до и после адсорбции определяли методом УФ-спектроскопии (Cary 100, Varian) [15]. Следует отметить, что в спектре 1,2-дихлорбензола присутствуют три полосы поглощения, которые характерны для бензола и всех его производных. Для расчета концентрации 1,2-дихлорбензола в растворе использовали значение оптической плотности при длинах волн 269 и 276 нм, соответствующих максимальному поглощению. Значение концентрации определяли для каждой полосы поглощения по отдельности, после чего вычисляли среднюю концентрацию 1,2-дихлорбензола в растворе.

Величину адсорбции 1,2-дихлорбензола определяли по формуле

$$A = \frac{\Delta c V_{\text{раствора}}}{m_{\text{УНМ}}}, \quad (2)$$

где A — адсорбционная емкость углеродного наноматериала по 1,2-дихлорбензолу ($\text{мкмоль}_{1,2\text{-ДХБ}} \cdot \text{г}^{-1}$); Δc — разность концентраций раствора 1,2-дихлорбензола до и после адсорбции ($\text{мкмоль} \cdot \text{л}^{-1}$); $V_{\text{раствора}}$ — объем раствора, содержащего адсорбат (л); $m_{\text{УНМ}}$ — масса углеродного наноматериала (г).

Обсуждение результатов

Предшественники катализаторов Ni–M, синтезированные методом соосаждения с последующим спеканием в восстановительной атмосфере, представляют собой микродисперсные материалы со структурой, подобной губке (рис. 1).

Дифрактограммы исходных сплавов в области углов $2\theta = 20^\circ\text{--}100^\circ$ представлены набором рефлексов, характерных для гранцентрированной кубической решетки никеля (рис. 2, а). Дополнительных пиков, относящихся к палладию или молибдену, не обнаружено, что свидетельствует об образовании однофазных твердых растворов (сплавов) на основе никеля. О формировании твердых растворов Ni–Pd и Ni–Mo также свидетельствует характерное смещение рефлексов в область малых углов. Наиболее очевидным образом этот эффект проявляется в области дальних углов, например, для пика (331) в области 145° (рис. 2, б).

Согласно расчетам, при введении 5% палладия или молибдена в состав сплава с никелем (исходный параметр решетки $a = 3.524 \text{ \AA}$) происходит увеличение размера ячейки до 3.538 и 3.542 \AA соответственно (табл. 1). По формуле Шеррера была произведена оценка размера кристаллитов (областей когерентного рассеяния) для всех образцов (табл. 1). Размер первичного кристаллита (область когерентного рассеяния) для образцов Ni(100%) и Ni–Pd(5%) составил 70–90 нм, тогда как для сплава Ni–Mo(5%) данный параметр оказался существенно меньше (12 нм), что может быть связано со значительной разницей в температуре плавления металлического никеля (1453°C) и молибдена (2623°C).

Полученные однофазные сплавы Ni–Pd и Ni–Mo и образец сравнения Ni(100%) были использованы в качестве предшественников катализаторов в реакции разложения 1,2-дихлорэтана в смеси с водородом и аргоном. В результате воздействия агрессивной реакционной среды происходит быстрый процесс углеродной эрозии сплава, индукционный период для которого составляет 10–20 мин в зависимости от состава сплава Ni–M [9]. По окончании индукционного периода процесс переходит в стадию дезинтеграции сплава, который сопровождается интенсивным ростом углеродных нитей на дисперсных металлических

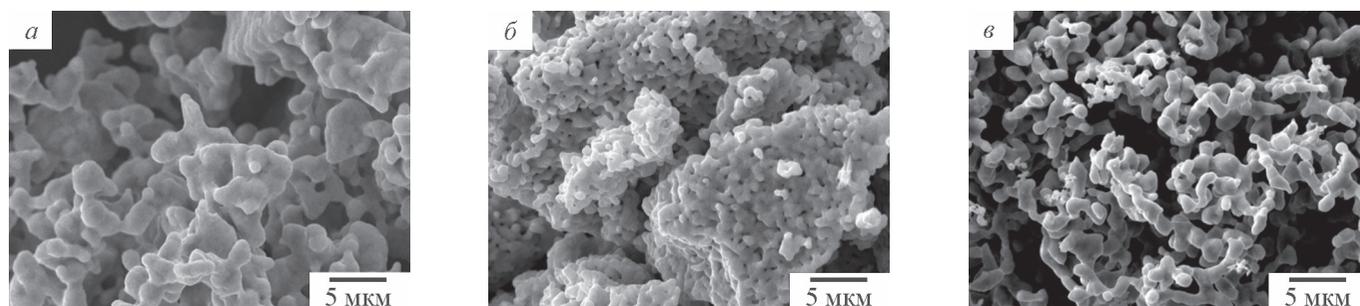


Рис. 1. Изображения растровой электронной микроскопии предшественников катализаторов, синтезированных методом соосаждения с последующим восстановлением: Ni (а), Ni–Pd(5%) (б) и Ni–Mo(5%) (в).

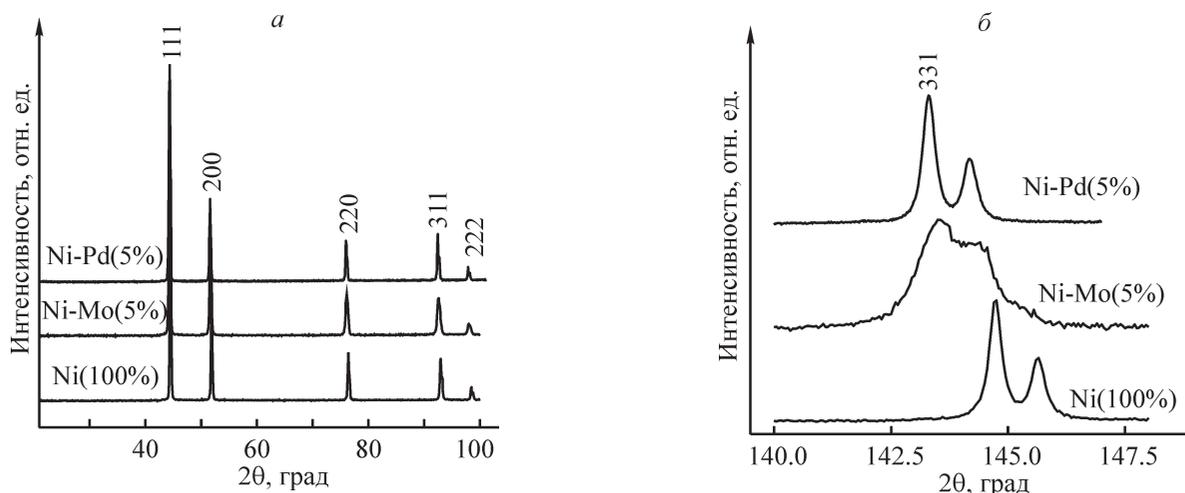


Рис. 2. Дифрактограммы образцов исходных сплавов Ni–Mo(5%) и Ni–Pd(5%) и образца сравнения Ni(100%).
 а — обзорная картина в области $2\theta = 20^\circ\text{--}100^\circ$, б — пики (331) в области дальних углов.

частицах, формирующихся в ходе разрушения исходного образца. Оценки показали, что полная дезинтеграция 1 г массивного никеля приводит к образованию примерно 1012 активных частиц роста углеродных нитей со средним размером ~ 250 нм.

Следует отметить, что образцы сплавов Ni–Pd(5%) и Ni–Mo(5%) показали заметно больший выход углеродного продукта (25.6 и 31.8 $\text{г}\cdot\text{г}^{-1}_{\text{кат}}$ соответственно) по сравнению с чистым никелем (20.1 $\text{г}\cdot\text{г}^{-1}_{\text{кат}}$). Таким образом, добавка молибдена или палладия

в состав никелевого сплава способствует увеличению производительности катализатора на 25–50%. Полученные данные хорошо согласуются с ранее опубликованными работами, в которых обнаружено наличие значительного промотирующего эффекта добавки палладия и молибдена к никелевому катализатору [16, 17]. Синтезированный углеродный продукт представляет собой сравнительно легкий порошкообразный материал (особенно в случае образца УНМ/NiPd) с насыпной плотностью не более 0.20 $\text{г}\cdot\text{мл}^{-1}$.

Таблица 1

Рентгеноструктурные характеристики исходных Ni (100%), Ni–Mo (5%) и Ni–Pd (5%) сплавов (данные метода рентгенофазового анализа)

Состав предшественника	Фазовый состав	a , Å	Область когерентного рассеяния, нм
Ni(100%)	Никель (гранецентрированная кубическая решетка)	3.524(1)	90
Ni–Pd(5%)	Твердый раствор Ni–Pd (гранецентрированная кубическая решетка)	3.538(1)	73
Ni–Mo(5%)	Твердый раствор Ni–Mo (гранецентрированная кубическая решетка)	3.542(3)	12

Таблица 2

Характеристики углеродных материалов, полученных в результате разложения 1,2-дихлорэтана на сплавах Ni–M при 600°C

Образец	Выход углеродного наноматериала за 2 ч, $\text{г}\cdot\text{г}^{-1}_{\text{кат}}$	Насыпная плотность, $\text{г}\cdot\text{мл}^{-1}$	Удельная поверхность, $\text{м}^2\cdot\text{г}^{-1}$	Объем пор, $\text{см}^3\cdot\text{г}^{-1}$
УНМ/Ni	20.1	0.16	230	0.29
УНМ/NiPd	25.6	0.03	280	0.45
УНМ/NiMo	31.8	0.20	240	0.32

По данным метода низкотемпературной адсорбции/десорбции азота, полученные образцы углеродных наноматериалов характеризуются развитой удельной поверхностью — от 230 до 280 м²·г⁻¹. Максимальный объем пор (0.45 см³·г⁻¹) зафиксирован для образца УНМ/NiPd (табл. 2).

Вторичная структура и морфологические особенности полученного углеродного продукта были изучены при помощи методов растровой и просвечивающей электронной микроскопии (рис. 3).

Морфология углеродных отложений представлена преимущественно волокнами, диаметр кото-

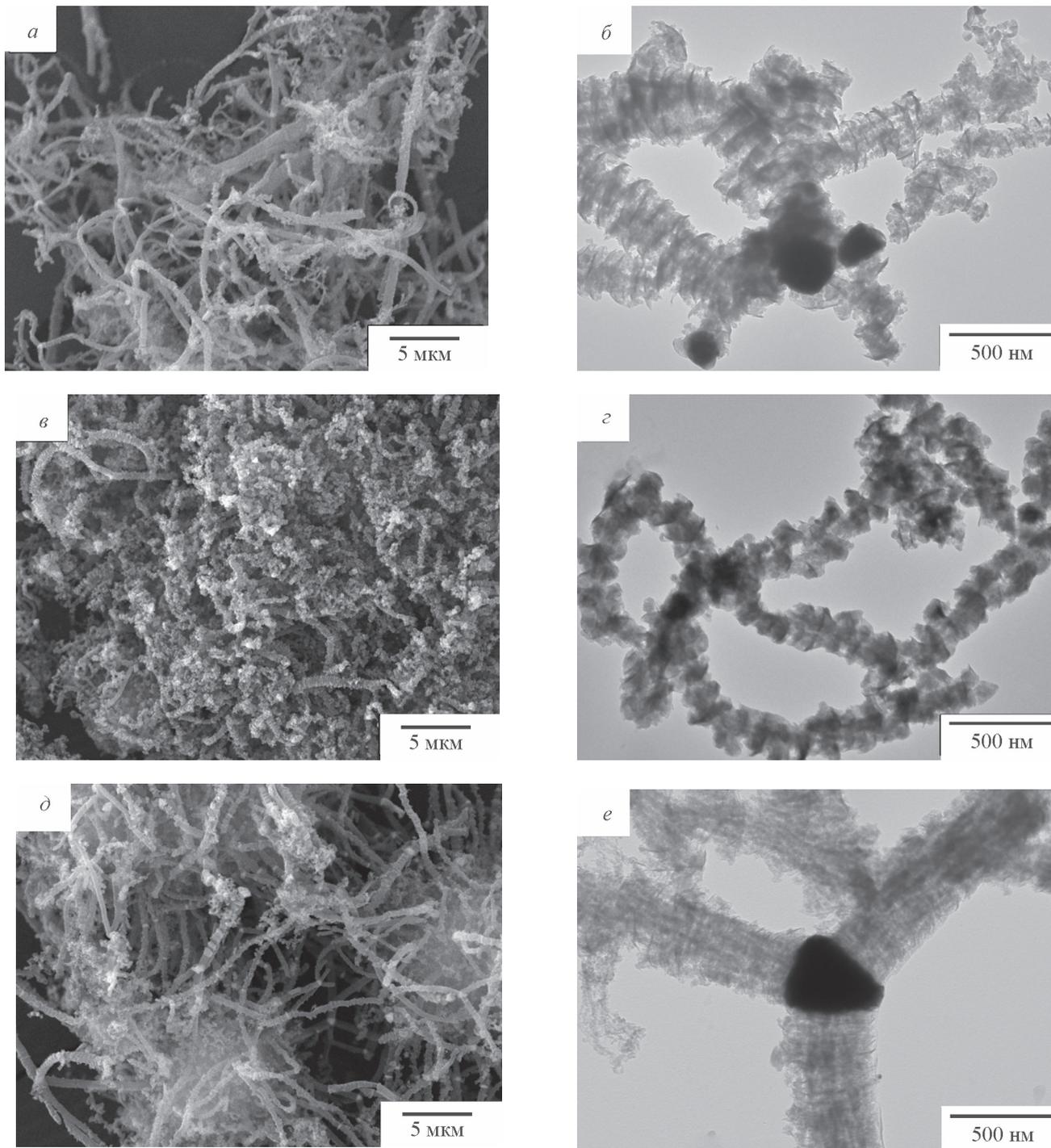


Рис. 3. Морфология и структура углеродного продукта, полученного на самоорганизующихся катализаторах: Ni(100%) (а, б), Ni-Mo(5%) (в, з) и Ni-Pd(5%) (д, е) разложением смеси C₂H₄Cl₂/H₂/Ag при 600°C.

Изображения растровой (а, в, д) и просвечивающей (б, з, е) электронной микроскопии.

рых не превышает 0.5 мкм (рис. 3, а, в, д). В случае использования образцов Ni и Ni-Pd формируются достаточно длинные углеродные нити, тогда как образец УНМ/NiMo состоит в основном из коротких нановолокон. Рост наблюдаемых углеродных нитей осуществляется за счет каталитического действия активных металлических частиц, сформировавшихся в результате спонтанной углеродной эрозии сплава.

Металлические частицы, катализирующие рост углеродных волокон, можно видеть на снимках просвечивающей электронной микроскопии (рис. 3, б, е). Следует отметить, что в составе всех образцов углеродные нити характеризуются весьма четко выраженным сегментированным строением. Данный факт наблюдается для случая каталитического разложения $C_2H_4Cl_2$ практически на всех сплавах никеля Ni-M в схожих реакционных условиях. Данная структурная особенность углеродных нитей объясняется отравляющим действием хемосорбированного хлора, присутствующего на поверхности активных частиц, что приводит к периодическим флуктуациям в характере диффузии атомов углерода к местам формирования и роста графитоподобных нитей [18, 19]. В результате воздействия хлора наблюдается образование плохо упорядоченных углеродных нитей с множеством дефектов и пропусков в упаковке графеновых слоев, что является общей закономерностью при каталитическом разложении хлорзамещенных углеводородов [7, 9].

Спектр комбинационного рассеяния первого порядка для образца УНМ/Ni характеризуется интенсивными линиями двух типов: G-линия в области $\sim 1583 \text{ см}^{-1}$ (разрешенные колебания E_{2g} гексагональной решетки графита [20]) и D-линия в области 1341 см^{-1} (деформационные колебания A_{1g} [21, 22]). Полуширина линии G на полувысоте (HWHM) составляет 70 см^{-1} , для D-линии — $\sim 65 \text{ см}^{-1}$. Линии второго порядка 2D в области $\sim 2682 \text{ см}^{-1}$ выражены незначительно.

Модифицирование никеля добавкой 5% второго металла (Pd или Mo) приводит к уменьшению параметра I_D/I_G (отношение интенсивности линий D и G), полуширин линий D и G, а также интенсивности линий второго порядка 2D, что свидетельствует о снижении степени упорядоченности графитоподобного материала в составе углеродного продукта. По сравнению с образцом УНМ/Ni наиболее сильные изменения спектров комбинационного рассеяния наблюдаются для образца УНМ/NiMo: отношение I_D/I_G уменьшается с 1.91 до 1.47 (рис. 4, вставка).

Углеродные наноматериалы, полученные в результате каталитического разложения 1,2-дихлорэтана,

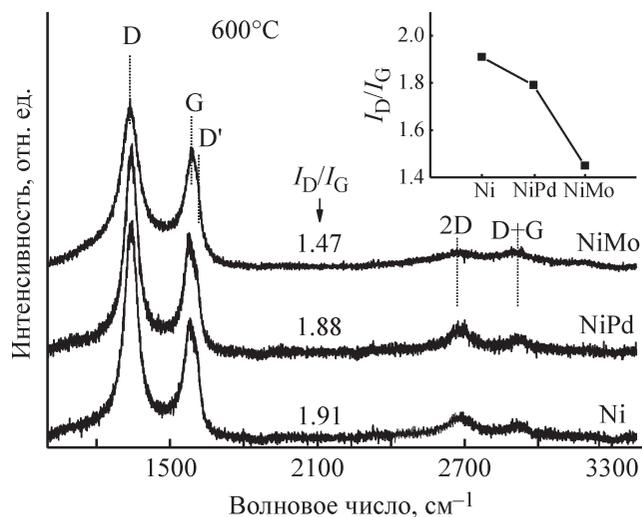


Рис. 4. Спектры комбинационного рассеяния образцов УНМ/Ni, УНМ/NiPd и УНМ/NiMo, полученных разложением смеси $C_2H_4Cl_2/H_2/Ar$ на соответствующих катализаторах при $600^\circ C$.

На вставке — зависимость отношения интенсивностей линий D и G.

были испытаны в качестве сорбентов для очистки воды от растворенной примеси 1,2-дихлорбензола. Адсорбционные свойства углеродных материалов, традиционно используемых в адсорбционной очистке, в значительной степени зависят от их текстурных характеристик [23], наличия примесей [24], а также состава и концентрации функциональных групп на поверхности [25, 26].

Адсорбционные свойства синтезированных образцов углеродных наноматериалов по отношению к 1,2-дихлорбензолу исследовали в статическом режиме при варьировании концентрации адсорбата в водном растворе (рис. 5). Наиболее высокая адсорбционная емкость по отношению к 1,2-дихлорбензолу достигается для углеродного продукта, полученного разложением 1,2-дихлорэтана на чистом никеле (УНМ/Ni). Адсорбционная емкость образцов УНМ/NiMo и УНМ/NiPd по отношению к 1,2-дихлорбензолу оказалась несколько ниже (на 5–10%). При снижении начальной концентрации 1,2-дихлорбензола в 4 раза (до $220 \text{ мкмоль} \cdot \text{л}^{-1}$) наблюдается практически пропорциональное понижение адсорбционной емкости для всех образцов.

Следует подчеркнуть, что наблюдаемые различия в адсорбционных свойствах образцов УНМ/Ni, УНМ/NiMo и УНМ/NiPd незначительны. При этом также не прослеживается взаимосвязи адсорбционной емкости с текстурными параметрами образцов (табл. 2). Возможно, при изменении природы второго металла изменяется состав функциональных групп на поверх-

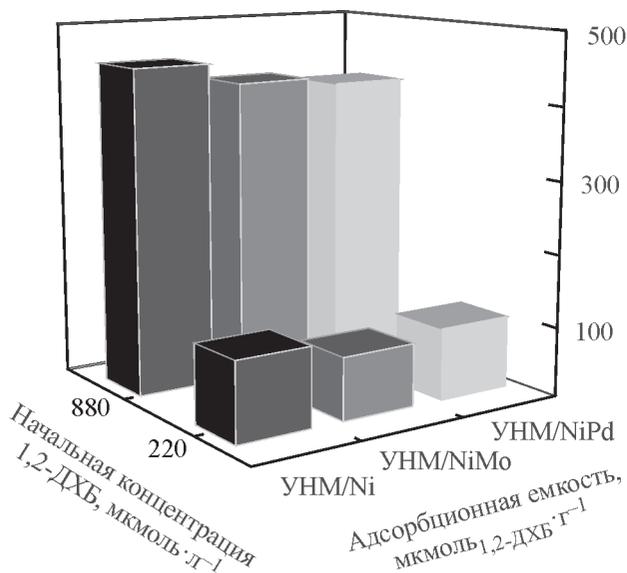


Рис. 5. Адсорбционная емкость образцов УНМ/Ni, УНМ/NiMo и УНМ/NiPd по отношению к 1,2-дихлорбензолу при разной начальной концентрации адсорбата в растворе.

ности углеродных нитей, что в итоге отражается на их адсорбционной способности.

Для описания особенностей процесса адсорбции 1,2-дихлорбензола на образцах УНМ/Ni, УНМ/NiMo и УНМ/NiPd были получены изотермы адсорбции в равновесных условиях. Равновесную концентрацию 1,2-дихлорбензола в растворе для расчета величин адсорбции определяли методом УФ-спектроскопии при длинах волн 269 и 276 нм. Следует отметить, что величины адсорбционной емкости, рассчитанные при данных длинах волн, хорошо совпадают с экспериментальными изотермами адсорбции (рис. 6).

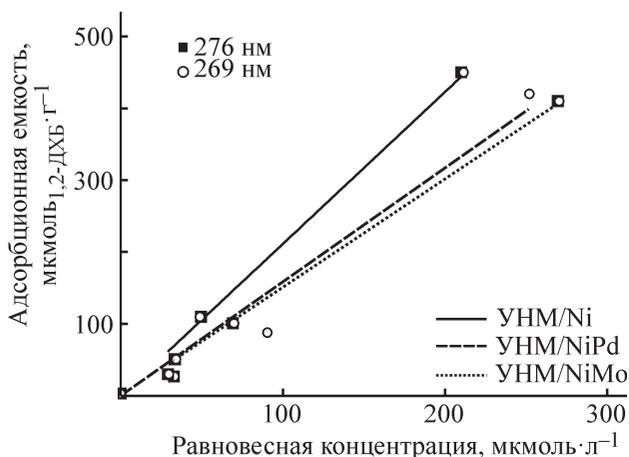


Рис. 6. Экспериментальные изотермы адсорбции 1,2-дихлорбензола на образцах УНМ/Ni, УНМ/NiMo и УНМ/NiPd.

По классификации Гилеса [27], полученные зависимости являются изотермами класса С1, что свидетельствует о недостижении насыщения поверхности нановолокнистых углеродных материалов адсорбатом в области концентрации 1,2-дихлорбензола от 880 до 73.3 мкмоль · л⁻¹.

При аппроксимации экспериментальных данных с помощью линейной модели были определены константы адсорбции ($K_{\text{Генри}}$) (2.11, 1.59 и 1.51 л · г⁻¹ для образцов УНМ/Ni, УНМ/NiPd и УНМ/NiMo соответственно). Эти величины значительно меньше константы адсорбции, вычисленной для образца сравнения АГ-2000 ($K_{\text{Генри}} = 6.20$), поскольку активный уголь обладает намного более развитой поверхностью (табл. 3). В то же время если отнести величины адсорбционной емкости к площади поверхности адсорбентов, то становится очевидным, что адсорбция 1,2-дихлорбензола протекает более эффективно на образцах углеродных материалов, чем на активированном угле АГ-2000 (табл. 3).

Следует упомянуть, что изотерма Генри является частным случаем изотермы Ленгмюра при малом заполнении поверхности адсорбента из низкоконцентрированных растворов. Согласно монослойной модели адсорбции Ленгмюра, на поверхности адсорбента может адсорбироваться лишь один слой 1,2-дихлорбензола, поэтому с увеличением концентрации растворенного вещества происходит насыщение поверхности углеродных материалов молекулами адсорбата, достигая максимальной адсорбционной емкости монослоя. Располагая сведениями о величине удельной поверхности адсорбентов и диаметре молекулы 1,2-дихлорбензола (0.73 нм) [28], можно вычислить максимальную адсорбционную емкость монослоя (A_{max}) и степень заполнения ($\Theta_{1,2\text{-ДХБ}}$) поверхности адсорбента молекулами 1,2-дихлорбензола согласно следующим уравнениям:

$$A_{\text{max}} = \frac{S_{\text{угля}}}{S_{1,2\text{-ДХБ}} N_A}, \quad (3)$$

$$\Theta_{1,2\text{-ДХБ}} = \frac{A}{A_{\text{max}}}, \quad (4)$$

где $S_{\text{угля}}$ — удельная поверхность адсорбента (м² · г⁻¹); $S_{1,2\text{-ДХБ}}$ — площадь молекулы *орто*-дихлорбензола (0.28 нм²), N_A — число Авогадро (6.022 · 10²³ 1/моль).

Анализируя полученные значения степени заполнения поверхности адсорбента для образцов УНМ/Ni, УНМ/NiMo, УНМ/NiPd и АГ-2000, можно сделать вывод, что для адсорбции 1,2-дихлорбензола используется чуть меньше половины доступной поверхности (табл. 3). Достигнуть максимальной

Таблица 3

Текстуальные характеристики и адсорбционные свойства синтезированных образцов углеродных наноматериалов УНМ/Ni, УНМ/NiMo, УНМ/NiPd и активированного угля АГ-2000

Образец	Удельная поверхность, $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	Объем пор, $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$	Константа адсорбции, $\text{л} \cdot \text{г}^{-1}$	Адсорбционная емкость, $\text{мкмоль} \cdot \text{м}^{-2}$	Максимальная адсорбционная емкость монослоя, $\text{мкмоль}_{1,2\text{-ДХБ}} \cdot \text{г}^{-1}$	Максимально достигнутая степень заполнения поверхности адсорбента, %
УНМ/Ni	230	0.29	2.11 ± 0.10	1.96	910	45
УНМ/NiMo	240	0.32	1.51 ± 0.05	1.71	950	47
УНМ/NiPd	280	0.45	1.59 ± 0.12	1.50	1090	43
АГ-2000	1230	0.90	6.20 ± 0.18	1.20	7350	20

величины адсорбции не удалось вследствие низкой растворимости адсорбата в воде. Другой причиной может служить присутствие на поверхности углеродных нановолокон функциональных групп гидрофильной природы (О-содержащие группы), которые могут препятствовать адсорбции гидрофобных молекул дихлорбензола, как это наблюдали ранее в работе [29].

Выводы

В работе предпринята попытка объединить каталитический и адсорбционный подходы к утилизации 1,2-дихлорэтана и 1,2-дихлорбензола, взятых в качестве модельных соединений из алифатического и ароматического ряда хлоруглеводородов. Для переработки $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ и отходов на его основе наилучшим образом подходит метод каталитического пиролиза с использованием массивных сплавов Ni-M, играющих роль предшественников катализатора. В результате быстропротекающей углеродной эрозии сплава Ni-M происходит формирование активной каталитической системы, которая перерабатывает хлорорганический субстрат в углеродный наноматериал, обладающий уникальной сегментированной структурой и развитой поверхностью. Подбор металла M в составе сплава Ni-M позволяет значительно увеличить удельный выход углеродного продукта (в 1.5 раза в случае добавки 5% Mo).

Нановолокнистый углеродный продукт, полученный в результате пиролиза 1,2-дихлорэтана, в силу своих текстурных характеристик (удельная поверхность более $200 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$) может быть применен в качестве эффективного адсорбента для удаления примеси 1,2-дихлорбензола из воды методом адсорбции. Эксперименты в режиме статической адсорбции из водных растворов с различной начальной концентрацией 1,2-дихлорбензола показали, что все изученные образцы (УНМ/Ni, УНМ/NiPd и УНМ/NiMo)

проявили достаточно высокую адсорбционную способность. Величина адсорбционной емкости в равновесных условиях, отнесенная к единице поверхности образца углеродного наноматериала, составила $1.50\text{--}1.96 \text{ мкмоль} \cdot \text{м}^{-2}$, что соответствует эффективности использования поверхности $43\text{--}47\%$. Для сравнения удельная адсорбционная емкость образца активированного угля (АГ-2000, $S_{\text{БЭТ}} = 1230 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$) составила $1.96 \text{ мкмоль} \cdot \text{м}^{-2}$ при степени заполнения поверхности не более 20%.

Таким образом, наноструктурированный углеродный материал, образующийся в результате каталитического пиролиза алифатических хлорзамещенных углеводородов на сплавах Ni-M, может быть востребован в качестве сорбента для очистки воды от примеси хлорароматических соединений.

Благодарности

Авторы выражают признательность А. С. Смориной за изучение адсорбции 1,2-дихлорбензола спектрофотометрическим методом, Д. В. Корнееву за исследование образцов углеродного материала методом просвечивающей электронной микроскопии и М. Ю. Ташланову за техническое сопровождение процесса синтеза углеродного наноматериала.

Финансирование работы

Исследование выполнено в рамках государственного задания № 075-00268-20-02 (идентификатор: 0718-2020-0040).

Конфликт интересов

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

Информация о вкладе авторов

Ю. И. Бауман — кинетические исследования процесса разложения дихлорэтана; О. В. Нецкина — обработка результатов адсорбционных исследований; С. А. Муха — адсорбционные исследования; И. В. Мишаков — написание текста статьи, подготовка иллюстрационного материала; Ю. В. Шубин — исследование сплавов никеля методом рентгенофазового анализа; В. О. Стояновский — исследование образцов методом спектроскопии комбинационного рассеяния; А. Ю. Наливайко — получение образцов сплавов; А. А. Ведягин — постановка задач исследования; А. А. Громов — получение углеродного материала для адсорбционных исследований.

Информация об авторах

Бауман Юрий Иванович, к.х.н.,

ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-1835-1901>

Нецкина Ольга Владимировна, к.х.н.,

ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-2323-7372>

Муха Светлана Алексеевна, к.х.н.,

ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-9146-1915>

Мишаков Илья Владимирович, к.х.н., доцент,

ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-1738-128X>

Шубин Юрий Викторович, д.х.н.,

ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-4029-2338>

Стояновский Владимир Олегович, к.ф.-м.н.,

ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-7558-5697>

Наливайко Антон Юрьевич, к.х.н.,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2475-4811>

Ведягин Алексей Анатольевич, к.х.н., доцент,

ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-6930-936X>

Громов Александр Александрович, д.х.н., проф.,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2641-2607>

Список литературы

- [1] Муганлинский Ф. Ф., Трегер Ю. А., Люшин М. М. Химия и технология галогенорганических соединений. М.: Химия, 1991. С. 168–173.
- [2] Флид М. Р., Трегер Ю. А. Винилхлорид: химия и технология. В 2 кн. Кн. 1. М.: Калвис, 2008. С. 548–552.
- [3] Zhou Y., Tigane T., Li X., Truu M., Truu J., Mander U. Hexachlorobenzene dechlorination in constructed wetland mesocosms // *Water Res.* 2013. V. 47. N 1. P. 102–110. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.09.030>
- [4] Юфим С. С. Яды вокруг нас: Вызов человечеству. М.: Классик Стиль, 2002. С. 75–85.
- [5] Pelech R., Milchert E., Wrobel R. Adsorption dynamics of chlorinated hydrocarbons from multi-component aqueous solution onto activated carbon // *J. Hazard. Mater.* 2006. V. 137. N 3. P. 1479–1487. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.04.023>
- [6] Kirsanov M. P., Shishkin V. V. Evaluating and improving the efficiency of the use of activated carbons for the extraction of organochlorine compounds in water treatment technology // *Foods and Raw Materials.* 2016. V. 4. P. 148–153. <https://doi.org/10.21179/2308-4057-2016-1-148-153>
- [7] Mishakov I. V., Chesnokov V. V., Buyanov R. A., Chuvilin A. L. Morphology and structure of carbon resulting from decomposition of chlorohydrocarbons on nickel and cobalt containing catalysts // *React. Kinet. Catal. Lett.* 2002. V. 76. N 2. P. 361–367. <https://doi.org/10.1023/A:1016504532177>
- [8] Бауман Ю. И., Мишаков И. В., Ведягин А. А., Дмитриев С. В. Переработка компонентов хлорорганических отходов на массивных металлических катализаторах // *Катализ в пром-сти.* 2012. № 2. С. 18–24 [Bauman Yu. I., Mishakov I. V., Vedyagin A. A., Dmitriev S. V. Processing of organochlorine waste components on bulk metal catalysts // *Catal. Ind.* 2012. V. 4. N 4. P. 261–266. <https://doi.org/10.1134/S2070050412040034>].
- [9] Mishakov I. V., Vedyagin A. A., Bauman Y. I., Shubin Y. V., Buyanov R. A. Synthesis of carbon nanofibers via catalytic chemical vapor deposition of halogenated hydrocarbons // *Carbon Nanofibers: Synthesis, Applications and Performance.* Nova Sci. Publ., 2018. P. 77–181.
- [10] Bauman Y. I., Mishakov I. V., Rudneva Y. V., Plyusnin P. E., Shubin Y. V., Korneev D. V., Vedyagin A. A. Formation of active sites of carbon nanofibers growth in self-organizing Ni–Pd catalyst during hydrogen-assisted decomposition of 1,2-dichloroethane // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2019. V. 58. N 2. P. 685–694. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b02186>
- [11] Bauman Y. I., Rudneva Y. V., Mishakov I. V., Plyusnin P. E., Shubin Y. V., Korneev D. V., Stoyanovskii V. O., Vedyagin A. A., Buyanov R. A. Effect of Mo on the catalytic activity of Ni-based self-organizing catalysts for processing of dichloroethane into segmented carbon nanomaterials // *Heliyon.* 2019. V. 5. ID e02428. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02428>
- [12] Руднев А. В., Лысакова А. С., Плюснин П. Е., Бауман Ю. И., Шубин Ю. В., Мишаков И. В., Ведягин А. А., Буянов Р. А. Синтез, структура и каталитическая активность при разложении хлоруглеводородов сплавов никеля с медью или кобальтом // *Неорган. материалы.* 2014. Т. 50. № 6. С. 613–619. <https://doi.org/10.7868/S0002337X14060153> [Rudnev A. V., Lysakova A. S., Plyusnin P. E., Bauman Yu. I., Shubin Yu. V., Mishakov I. V., Vedyagin A. A., Buyanov R. A. Ni–Cu and Ni–Co alloys: Synthesis, structure, and catalytic activity for the decomposition of chlorinated hydrocarbons // *Inorg. Mater.* 2014. V. 50. N 6. P. 566–571. <https://doi.org/10.1134/S00020168514060156>].

- [13] Peng X., Li Y., Luan Z., Di Z., Wang H., Tian B., Jia Z. Adsorption of 1,2-dichlorobenzene from water to carbon nanotubes // *Chem. Phys. Lett.* 2003. V. 376. N 1–2. P. 154–158.
[https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(03\)00960-6](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(03)00960-6)
- [14] Li X., Chen G.-H. Surface modified graphite nanosheets used as adsorbent to remove 1,2-dichlorobenzene from water // *Mater. Lett.* 2009. V. 63. N 11. P. 930–932.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2009.01.042>
- [15] Negrea P., Sidea F., Negrea A., Lupa L., Ciopec M., Muntean C. Studies regarding the benzene, toluene and o-xylene removal from waste water // *Buletinul Stiintific al Universitatii «Politehnica» din Timisoara.* 2008. V. 53. N 1–2. P. 144–146.
- [16] Kazakova M. A., Kuznetsov V. L., Bokova-Sirosh S. N., Krasnikov D. V., Golubtsov G. V., Romanenko A. I., Prosvirin I. P., Ishchenko A. V., Orekhov A. S., Chuvilin A. L., Obratsova E. D. Fe–Mo and Co–Mo catalysts with varying composition for multi-walled carbon nanotube growth // *Phys. Status Solidi B.* 2018. V. 255. ID 1700260. <https://doi.org/10.1002/pssb.201700260>
- [17] Bayat N., Rezaei M., Meshkani F. Hydrogen and carbon nanofibers synthesis by methane decomposition over Ni-Pd/Al₂O₃ catalyst // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2016. V. 41. P. 5494–5503.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.01.134>
- [18] Grabke H. J., Spiegel M., Zahs A. Role of alloying elements and carbides in the chlorine-induced corrosion of steels and alloys // *Mater. Res.* 2004. V. 7. P. 89–95.
<https://doi.org/10.1590/S1516-14392004000100013>
- [19] Chambers A., Baker R. T. K. Influence of chlorine on the decomposition of ethylene over iron and cobalt particles // *J. Phys. Chem. B* 1997. V. 101. P. 1621–1630. <https://doi.org/10.1021/jp963031i>
- [20] Nemanich R. J., Solin S. A. First- and second-order Raman scattering from finite-size crystals of graphite // *Phys. Rev. B.* 1979. V. 20. P. 392–401.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.20.392>
- [21] Tuinstra F., Koenig J. L. Raman spectrum of graphite // *J. Chem. Phys.* 1970. V. 53. P. 1126–1130.
<https://doi.org/10.1063/1.1674108>
- [22] Ferrari A. C., Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon // *Phys. Rev. B.* 2000. V. 61. P. 14095–14107.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.14095>
- [23] Derylo-Marczewska A., Marczewski A. W., Winter Sz., Sternik D. Studies of adsorption equilibria and kinetics in the systems: Aqueous solution of dyes–mesoporous carbons // *Appl. Surf. Sci.* 2010. V. 256. N 17. P. 5164–5170. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.12.085>
- [24] Oliveira L. C. A., Rios R. V. R. A., Fabris J. D., Garg V., Sapag K., Lago R. M. Activated carbon/iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water // *Carbon.* 2002. V. 40. N 12. P. 2177–2183.
[https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(02\)00076-3](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(02)00076-3)
- [25] Derylo-Marczewska A., Buczek B., Swiatkowski A. Effect of oxygen surface groups on adsorption of benzene derivatives from aqueous solutions onto active carbon samples // *Appl. Surf. Sci.* 2011. V. 257. P. 9466–9472.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.06.036>
- [26] Kaneko Y., Abe M., Ogino K. Adsorption characteristics of organic compounds dissolved in water on surface-improved activated carbon fibres // *Colloids Surf.* 1989. V. 37. P. 211–222.
[https://doi.org/10.1016/0166-6622\(89\)80120-9](https://doi.org/10.1016/0166-6622(89)80120-9)
- [27] Giles C. H., MacEwan T. H., Nakhwa S. N., Smith D. A System of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids // *J. Chem. Soc.* 1960. V. 111. P. 3973–3993.
- [28] Sule M. N., Templeton M. R., Bond T. Rejection of organic micro-pollutants from water by a tubular, hydrophilic pervaporative membrane designed for irrigation applications // *Environ. Technol.* 2015. V. 37. N 11. P. 1382–1389.
<https://doi.org/10.1080/09593330.2015.1116610>
- [29] Netskina O. V., Komova O. V., Tayban E. S., Oderova G. V., Mukha S. A., Kuvshinov G. G., Simagina V. I. The influence of acid treatment of carbon nanofibers on the activity of palladium catalysts in the liquid-phase hydrodechlorination of dichlorobenzene // *Appl. Catal. A.* 2013. V. 467. P. 386–393.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.07.046>