

НАНОПОРИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ

УДК 661.183:677.4+663.631.8

**О.В. Щербицька, В.М. Клевцов, В.Д. Кліпов,
В.П. Сергєєв, І.В. Кононко, О.М. Будиліна**

Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України
вул. Кржижанівського, 3, м. Київ, 03680, Україна

ДОСЛІДЖЕННЯ СОРБЦІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ АКТИВОВАНИХ ВУГЛЕВОЛОКНИСТИХ МАТЕРІАЛІВ

Частина I. СОРБЦІЯ ОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН

Ключові слова: наноструктурні системи, активований вуглецевий волокнистий матеріал, термообробка, сорбція, органічні забруднювачі води, фенол

Фізико-хімічними методами з використанням адсорбційно-структурного аналізу та колориметрії досліджено можливість видалення з води органічного забруднювача фенолу за допомогою активованого вуглецевого волокнистого матеріалу з різним ступенем термообробки АВВМ "Днепр"-МН, який можна віднести до наноструктурних систем.

Адсорбційні властивості досліджуваних сорбентів визначаються їхньою пористою структурою. Установлено підвищену порівняно з вітчизняними аналогами адсорбційну активність стосовно фенолу зразка АВВМ із розвиненою супермікропористою структурою.

У наш час вуглецеві сорбенти застосовують у техніці, промисловості та медицині, використовують для очищення води від забруднювачів (органічних речовин, важких і токсичних металів, мікроорганізмів тощо) [1–5]. Широкий спектр вимог щодо якості сорбентів ініціює проведення досліджень сорбційних властивостей як наявних, так і новітніх вуглецевих матеріалів, зокрема їхніх наноформ.

Серед волокнистих матеріалів вуглецеві волокна посідають особливе місце завдяки унікальному співвідношенню механічних та фізико-хімічних характеристик. Вуглецеві волокна містять як аморфні, так і частково-кристалічні форми вуглецю. Широкий діапазон змін властивостей вуглецю пов'язано з особливостями структури останнього. До його структурних елементів належать: базисні стрічки, турбостратні пакети й аморфний вуглець, який, своєю чергою, складається з ряду гібридних форм та надатомних утворів вищого порядку.

© О.В. ЩЕРБИЦЬКА, В.М. КЛЕВЦОВ,
В.Д. КЛІПОВ, В.П. СЕРГЄЄВ,
І.В. КОНОНКО, О.М. БУДИЛІНА, 2009

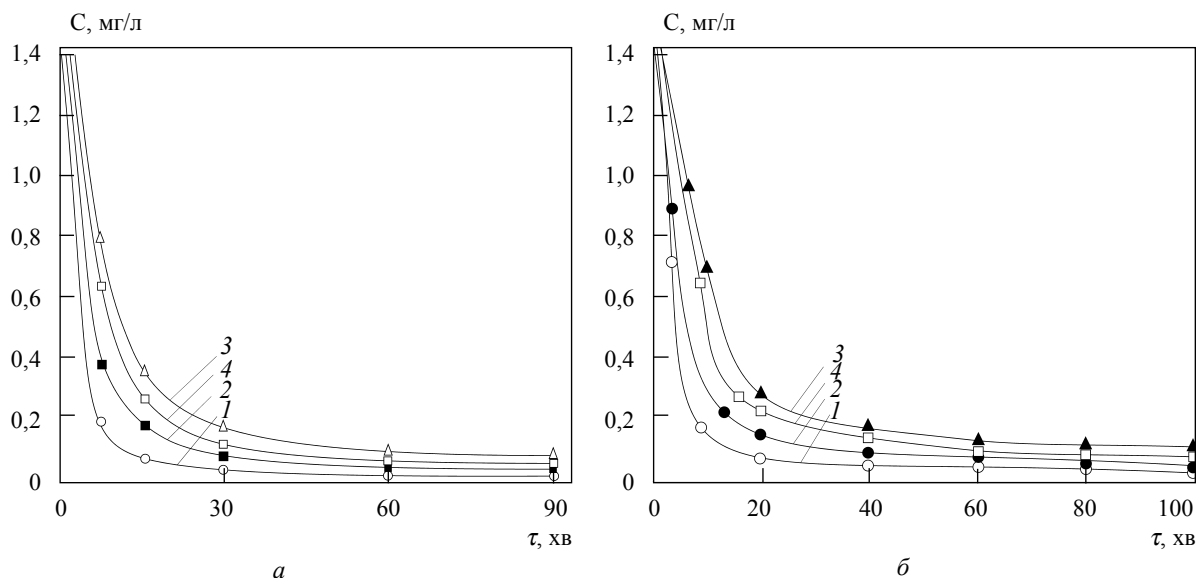


Рис. 1. Зміна концентрації (С) фенолу в часі (τ) сорбентами: 1 — АВВМ (VI), 2 — АВВМ (IV), 3 — АВВМ (II), 4 — “Бусофітом” при вихідній концентрації 1,4 мг/л (а) та при вихідній концентрації 14 мг/л (б)

Перехідні форми вуглецю містять набір пакетів різних розмірів (L_a , L_c — відповідно ширина та товщина пакетів), а d_{002} за аналогією з графітом характеризує міжплощинну відстань, яка коливається у межах 3,36–3,95 Å [6]. За розмірами структурних елементів вуглець можна віднести до наноструктурних систем. Автори роботи [7] шляхом ідентифікації складу вуглецевих форм у вуглецевих волокнах, одержаних із гідратцелюлози, виявили наявність чотирьох наноформ із температурами максимального окислення, що дорівнюють 600, 650, 700 та 740 °С.

Найважливішими характеристиками вуглецевих матеріалів (ВМ) є пориста структура та питома поверхня. Ці характеристики визначаються особливостями вихідної сировини, способами одержання й подальшої активаційної обробки ВМ.

У цій роботі досліджено активовані вуглецеві волокнисті матеріали (АВВМ). Пориста структура АВВМ визначає їхні сорбційні характеристики, які можна змінювати й регулювати високотемпературною окислювальною обробкою — активуванням. Спосіб та умови активування суттєво впливають на розвиток пористої структу-

ри АВВМ. Експериментальне дослідження дії цих чинників на структуру та властивості АВВМ розширює відомості про будову вуглецевих сорбентів і дає змогу вдосконалити їхні експлуатаційні характеристики [8, 9].

Адсорбційні властивості АВВМ та здатність до видалення органічних речовин у цій роботі вивчено на прикладі адсорбції фенолу. Фенол є одним із найпоширеніших органічних забруднювачів водного середовища [10]. Гранично допустима концентрація фенолу (ГДК) у питній воді становить не більш ніж 0,001 мг/л. Для використання у фільтрах очищення води перспективними є активовані вуглецеві сорбенти із шириною мікропор 0,6–0,8 нм [11], оскільки через відносно незначні розміри молекули (0,8 нм у діаметрі) фенол здатен заповнювати мікропористий об’єм зазначеного сорбенту до насичення. Ароматичне кільце молекули фенолу визначає його адсорбцію на полісполучених системах за рахунок дисперсійної взаємодії π -електронів адсорбенту з атомами вуглецевого скелета фенолу.

Наявні методи видалення фенолів із води мають обмеження щодо застосування — висо-

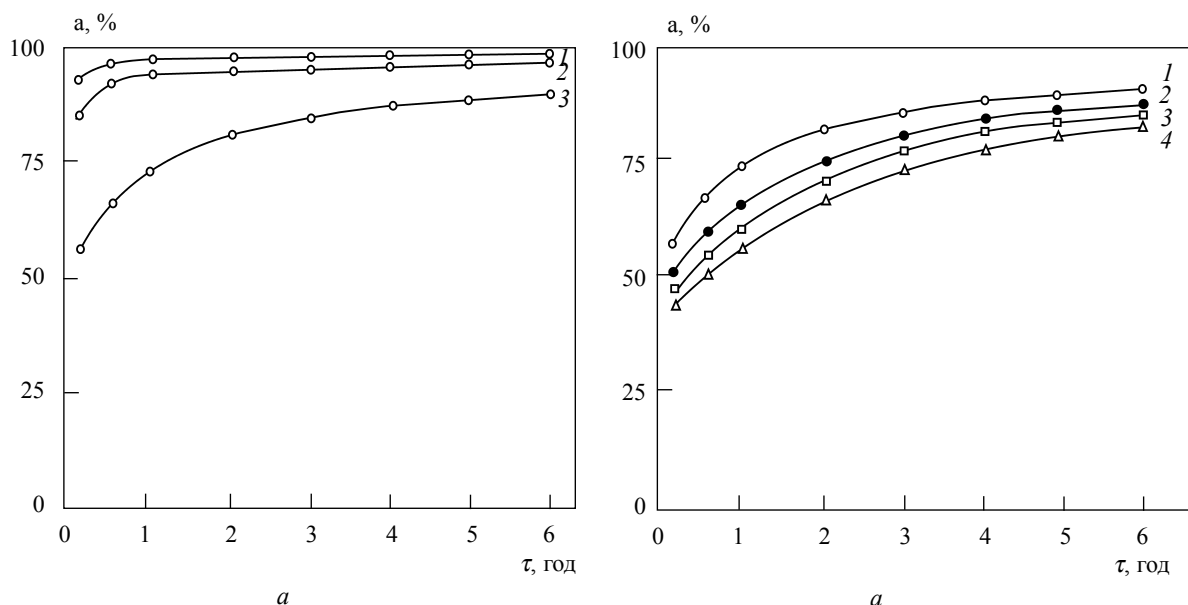


Рис. 2. Залежність ступеня вилучення фенолу від тривалості сорбції сорбентами:

а) АВВМ (VI) при вихідній концентрації 1, 4, 14 та 50 мг/л (1, 2 та 3 відповідно);

б) АВВМ (VI), АВВМ (IV), «Бусофітом», АВВМ (II) при вихідній концентрації 50 мг/л (1, 2, 3, 4, відповідно)

ку вартість, незадовільний ступінь очищення, утворення шкідливих побічних продуктів, низьку ефективність. Окрім того, видалення деяких фенольних сполук за умови низьких концентрацій є досить складним процесом.

У зв'язку з вищезазначеним доцільно вивчити закономірність адсорбції органічних речовин, важких металів і мікроорганізмів розробленим у НДІ проблем матеріалознавства НАН України активованим вуглецевим волокнистим матеріалом на основі гідратцелюлозних волокон (АВВМ «Днепр»-МН) [12, 13] з огляду на мож-

ливість його використання для водоочищення. Метою першого етапу досліджень було встановлення адсорбційної активності АВВМ щодо органічної речовини фенолу.

Матеріали та методи

Досліджувалися зразки АВВМ, ступінь випалу яких коливався від 18% до 72% і які мали відповідно різну пористу структуру (див. табл.), а також для порівняння матеріал вуглеволокнистий сорбційний «Бусофіт-Т» [14], одним із при-

Таблиця. Характеристики пористої структури сорбентів залежно від випалу

№ п/п	Найменування зразка сорбенту	Втрата маси при випалі, %	Основні параметричні характеристики пористості			
			V_{mi} , см ³ /г	V_{me} , см ³ /г	V_s , см ³ /г	x , нм
1	АВВМ (I)	18	0,18	0,03	0,21	0,46
2	АВВМ (II)	25	0,26	0,06	0,32	0,48
3	АВВМ (III)	37	0,28	0,22	0,50	0,54
4	АВВМ (IV)	41	0,51	0,25	0,76	0,87
5	АВВМ (V)	55	0,56	0,35	0,91	0,91
6	АВВМ (VI)	66	0,65	0,33	0,98	0,93
7	АВВМ (VII)	72	0,80	0,31	1,11	0,98
8	«Бусофіт»	—	0,28	0,07	0,35	0,46

Примітки: V_{mi} — об'єм мікропор; V_{me} — об'єм мезопор; V_s — сумарний об'єм пор; x — напівширина щілини мікропор

значень якого є очищення питної води від органічних домішок.

Пористу структуру зразків АВВМ оцінювали за поглинанням пари бензолу [15]. Типовою характеристикою ступеня активності АВВМ є поділ пор за розмірами. Сорбцію фенолу з водних розчинів вивчали на зразках АВВМ із сумарним об'ємом пор 0,32; 0,76; 0,98 см³/г та “Бусофіту-Т” із сумарним об'ємом пор 0,35 см³/г.

Модельною органічною домішкою у воді було обрано фенол, концентрація якого у водних розчинах становила 1,4; 14 та 50 мг/л.

Наважки сорбентів (0,3 г) попередньо висушували за температури 105 °С до сталої маси, зважували з точністю до 1×10^{-4} г, додавали 25 мл водного розчину фенолу та струшували на апараті типу АБУ-1 чи АБУ-6с протягом 6 год із частотою 135–140 коливань за 1 хв. Після струшування наважку з розчином центрифугували впродовж 15 хв. Концентрацію фенолу в надосадовому розчині визначали за допомогою колориметричного методу [16] через кожні 10 хв сорбції протягом перших 100 хв та щогодинно далі.

Досліджували вплив концентрації фенолу й тривалості сорбції на ступінь та час вилучення з розчину органічної речовини.

Ступінь вилучення фенолу визначали за формулою:

$$\alpha = \frac{C_0 - C_k}{C_0} \cdot 100\%,$$

де α — ступінь вилучення; C_0 , C_k — початкова та кінцева концентрації речовини в розчині відповідно.

Рівноважну величину адсорбції визначали за формулою:

$$a_p = \frac{C_0 - C_p}{m} \cdot V_0,$$

де a_p — питома рівноважна адсорбція речовини на активному вугіллі; C_0 , C_p — початкова та рівноважна концентрації речовини в розчині відповідно; m — маса наважки сорбенту; V_0 — об'єм розчину.

Статистичну обробку отриманих результатів здійснювали за допомогою прикладного пакета програм “Statgraphics-v.2.6”.

Результати досліджень

На підготовчому етапі роботи було проаналізовано параметри об'єму пор досліджуваних сорбентів (див. табл.).

Згідно з таблицею, після активації зразків (термічної обробки в межах 850–980 °С) відбувається втрата маси вихідного матеріалу (випал) від 18% до 72%. Установлено, що з підвищенням температури активації, а відповідно й випалу, збільшується кількість відкритих пор, що свідчить про розвиток мікропористої структури та виявляється у збільшенні початкових розмірів мікропор ($x < 0,6$ – $0,7$ нм) і переході частини їх у супермікропори зі значенням x у межах від 0,6 до 1,6 нм [17, 18]. Беручи до уваги розміри молекули фенолу, для подальших досліджень було відібрано зразки АВВМ (II, IV, VI). При цьому зразок АВВМ (II) та “Бусофіт” відносили до мікропористих, а зразки АВВМ (IV й VI) — до супермікропористих [13].

При вивченні адсорбційних процесів у часі за різної початкової концентрації фенолу в розчині встановили, що динаміка сорбції фенолу (вихідні його концентрації 1,4 та 14 мг/л, див. рис. 1) загалом подібна, причому відсоток вилученої речовини залежить від пористої структури сорбентів, а саме від розподілу пор за розміром.

Так, за вихідної концентрації фенолу 1,4 мг/л (рис. 1а) для всіх зразків сорбентів уже через 30 хв сорбції концентрація забруднювача зменшується більш ніж на 85% і становить: для АВВМ (II) — 0,17 мг/л, для “Бусофіту” — 0,10 мг/л, для АВВМ (IV) — 0,05 мг/л, а для АВВМ (VI) — 0,01 мг/л. Рівновага адсорбції встановлюється через 90 хв, при цьому рівноважна концентрація фенолу в розчині становить: для зразка АВВМ (II) — 0,05 мг/л, для “Бусофіту” — 0,03 мг/л, для АВВМ (IV) — 0,01 мг/л, а для АВВМ (VI) — 0,0004 мг/л. Тобто лише останній зразок забезпечує досягнення рівня концентрації органічної речовини, нижчої від величини ГДК в умовах експерименту.

Зазначмо, що й за вихідної концентрації фенолу 14 мг/л (рис. 1б) найефективнішим є зразок АВВМ (VI). Так, уже через 20 хв експерименту вміст фенолу в розчині знижується до 0,06 мг/л,

тоді як для зразка АВВМ (II) цей показник становить 2,5 мг/л. Через 100 хв від початку сорбції зразком АВВМ (VI) концентрація фенолу становить 0,008 мг/л, а зразком АВВМ (II) — лише 0,08 мг/л.

На рис. 2 наведено залежність ступеня вилучення фенолу з водних розчинів за різних вихідних концентрацій від тривалості сорбції. Установлено, що через 6 год сорбції зразком АВВМ (VI) за вихідної концентрації 1,4 та 14 мг/л фенолу ступінь вилучення його становить 99,99% (рис. 2а).

За вихідної концентрації фенолу 50 мг/л (рис. 2б) ступінь його вилучення в цей термін становить: для АВВМ (VI) — 99,5%, для АВВМ (IV) — 98,9%, для “Бусофіту” — 96,1%, для АВВМ (II) — 94,0%.

Характер ізотерм адсорбції (рис. 3) різними сорбентами свідчить про суттєве прискорення вилучення фенолу зразком АВВМ (VI) порівняно з іншими досліджуваними зразками. Загалом за своєю адсорбційною здатністю стосовно фенолу всі зразки не поступаються найкращому активному вугіллю типу ОУ-сухий та КАД-йодний [19–21].

Закономірність ходу ізотерм сорбції фенолу дослідженими зразками можна пояснити особливостями пористої структури сорбентів. Так, АВВМ (VI) має великий сумарний об’єм сорбційних пор, серед яких мікро- та субмікропори становлять близько 60%. Середній радіус цих мікропор перебуває в діапазоні розміру молекули фенолу. Розвинена мережа макропор забезпечує відносно вільний доступ до сорбційних пор, тому заповнення сорбційного простору на першій стадії адсорбції (90–95%) відбувається досить швидко. Наступна, повільніша стадія адсорбції лімітується дифузійною молекул через ущільнений попередньо адсорбованими молекулами фенолу простір пор.

Те ж саме стосується й інших досліджених зразків — АВВМ (II), АВВМ (IV) та “Бусофіту”, але вони мають відповідно менші об’єми сорбційного простору, меншу кількість мікропор, а розмір останніх є гранично наближеним до розміру молекули фенолу й у ряді випадків навіть меншим за нього. Тому й ступінь запов-

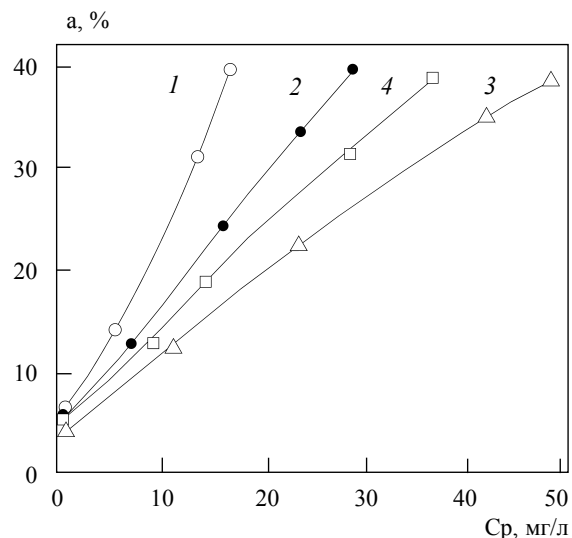


Рис. 3. Ізотерми адсорбції фенолу сорбентами при тривалості процесу 6 год: 1 — АВВМ (VI), 2 — АВВМ (IV), 3 — “Бусофітом”, 4 — АВВМ (II)

нення мікропор на цих зразках може становити лише частину загального сорбційного об’єму сорбенту.

Висновки

Установлено залежність пористої структури АВВМ від температури випалу. Найбільшу кількість нанорозмірних пор із напівшириною щілини 0,93 нм одержано за 66-відсотковою втраті маси сорбенту. Сорбційна активність АВВМ (АВВМ “Днепр”-МН) відносно органічних речовин підвищується пропорційно ступеневі випалу (температурі активації) зразків. Так, найбільшу здатність до вилучення фенолу має зразок АВВМ із розвинутою за рахунок 66% випалу супермікропористою структурою, оскільки сорбція фенолу завдяки малим розмірам його молекули відбувається переважно в мікропорах. Сорбційна активність зазначеного АВВМ перевищує показники відомого вуглеволокнистого сорбенту “Бусофіт-Т”, уживаного для вилучення органічних речовин.

Фізико-хімічними методами з використанням адсорбційно-структурного аналізу та колориметрії вивчена

возможность удаления из воды органического загрязнителя фенола с помощью активированного углеродного волокнистого материала с различной степенью термообработки АУВМ “Днепр”-МН, который можно отнести к наноструктурным системам.

Адсорбционные свойства исследуемых сорбентов определяются их пористой структурой. Установлена более высокая по сравнению с отечественными аналогами адсорбционная активность по отношению к фенолу образца АУВМ с развитой супермикropористой структурой.

Ключевые слова: наноструктурные системы, активированный углеродный волокнистый материал, термообработка, сорбция, органические загрязнители воды, фенол

The possibility of organic pollutant phenol adsorption from water using activated carbon fibers-ACFM (ABBМ “Днепр”-МН) with different heat treatment degree which can be related to nanostructural systems, has been studied by physico-chemical methods (in particular, adsorption — structural analysis and colorimetry).

The adsorption activity of the studied sorbents depends on their pore structure. The increased sorption activity of ACFM (supermicroporous sample) towards phenol compared to that of the known native analogues has been established.

Key words: nanostructural systems, activated carbon fibers, heat treatment, sorption, water organic pollutant, phenol

1. *Из досвіду державного санепідогляду за місцями водокористування р. Дніпро / Риженко С.А., Шматков В.М., Камінська Н.А. та ін. // Профілактична медицина. — 2006. — 11, № 4. — С. 103–107.*
2. *Гончарук В.В., Соболева Н.М., Носонович А.Н.* Физико-химические аспекты проблемы загрязнения почв и гидросферы тяжелыми металлами // *Химия в интересах устойчивого развития.* — 2003. — № 11. — С. 795–809.
3. *Вода та інфекційна захворюваність / Корчак Г.І., Глушкевич Т.Г., Третьякова Л.В. та ін. // Вода і водоочисні технології. — 2002. — № 4. — С. 41–45.*
4. *Фридман Л.И., Перлин В.А., Тарасова В.В.* Получение, свойства и применение углеродных волокнистых адсорбентов. — М.: НИИТЭХИМ, 1981. — 27 с.
5. *Морозова А.А., Брежнева Ю.В.* Углеродные волокнистые материалы на основе вторичного сырья льноперерабатывающей промышленности // *Химические волокна.* — 2001. — № 1 — С. 40–44.
6. *Конкин А.А.* Термо-, жаростойкие и негорючие волокна. — М.: Химия, 1978. — С. 222–223.
7. *Гарбуз В.В., Захаров В.В.* Особенности образования и окисления углеродных наноструктурных материалов // *Наноструктурное материаловедение.* — 2007. — № 1. — С. 74–82.
8. *О развитии пористой структуры при активировании углеродных волокнистых материалов / Сергеев В.П., Соколовский В.Н., Клевцов В.Н. и др. // Химия твердого топлива. — 1989. — № 1. — С. 116–120.*
9. *Скоруход В.В., Уварова Л.В., Рагуля А.В.* Фізико-хімічна кінетика в наноструктурних системах. — К.: Академперіодика, 2001. — С. 6.
10. *Осейчук О.В., Романовская И.И., Севастьянов О.В.* Исследование условий трансформации фенола и его моноклорзамещенных производных, катализируемой пероксидазой // *Химия и технология воды.* — 2006. — 28, № 5. — С. 505–512.
11. *Дорошенко В.Е., Тарасевич Ю.И., Козуб Г.А.* Сорбция фенола полусинтетическими и природными сорбентами // *Химия и технология воды.* — 1995. — 17, № 3. — С. 248–251.
12. *Адсорбционные характеристики активированных углеродных волокнистых материалов типа АУВМ “Днепр” / Григорьева Т.К., Карнацевич Л.В., Колобродов В.Г. и др. // ВАНТ. — Серия “Ядерно-физические исследования (Теория и эксперимент)”. — 1991. — Вып. 1, № 19. — С. 9–14.*
13. *О развитии пористой структуры при активировании углеродных волокнистых материалов / Сергеев В.П., Соколовский В.Н., Клевцов В.Н. и др. // Химия твердого топлива. — 1989. — № 1. — С. 116–120.*
14. *Углеродные материалы и углепластики: Каталог. — Светлогорское ПО “Химволокно”.*
15. *Разработка и доклиническая оценка сорбентов медицинского назначения. Метод. рекомендации / Тарховский М.Л., Бурушкина Т.Л., Ерецкая Е.В. и др. — К., 1992. — 22 с.*
16. *Лурье Ю.Ю., Рыбникова А.И.* Химический анализ производственных сточных вод. — М.: Химия, 1974. — 335 с.
17. *Ерецкий Е.Л.* Адсорбция сывороточного альбумина человека сферическими и волокнистыми углеродными сорбентами. — Автореф. дис. ... канд. хим. наук. — К., 2001. — 20 с.
18. *Дубинин М.М.* Адсорбция и пористость. — М., 1972. — 127 с.
19. *Кульский Л.А., Калининчук Е.Н.* Кондиционирование питьевой воды. — М.: Изд-во литературы по строительству, 1964. — 84 с.
20. *Очистка производственных сточных вод / Под ред. Ю.И. Турского, И.В. Филиппова. — Л.: Химия, 1967. — 332 с.*
21. *Киевский М.И.* Очистка сточных вод предприятий хлорной промышленности. — М.: Химия, 1979. — 190 с.