

Химия

УДК 661.183.7

С. С. АЙРАПЕТЯН, Э. В. МХИТАРЯН, А. Г. ХАЧАТРЯН

ВЛИЯНИЕ АКТИВАТОРОВ КАРБОНИЗАЦИИ НА СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ ИЗ СКОРЛУПЫ ГРЕЦКОГО ОРЕХА

Методом обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии оценена степень сорбции компонентов модельной смеси, состоящей из фенола, анилина, бензола, толуола и бромбензола, активированным углем, полученным из скорлупы грецкого ореха. Мобильная фаза – смесь ацетонитрил–вода (50:50 по объему). Образцы активированного угля получали сухой перегонкой. В качестве активаторов использовали каустическую соду, карбонат натрия и ортофосфорную кислоту. Введение активаторов проводили выдержкой образцов скорлупы в растворах указанных реагентов. Исследовали также полученные образцы активированного угля после дополнительной обработки азотной кислотой.

Введение. При получении активированного угля применяют различные методы. При химическом активировании используют так называемые активаторы карбонизации, наличие которых в системе способствует процессам порообразования. Такими активаторами могут служить карбонат калия [1, 2], гидроксид калия [2–4], хлорид цинка [3, 5], фосфорная кислота [3, 5–7].

В качестве углеродсодержащих материалов используют фурфурол [8], полиуретан [1], старые газеты [2], лигнин [3, 6], фенолформальдегидную смолу [4, 9, 10], плодовые косточки и скорлупу орехов [5], резорцинформальдегидную смолу [11], отходы производства ионообменных смол [12] и др.

Активированный уголь с высокими значениями удельной поверхности получают из полиуретана с помощью карбоната калия при температуре карбонизации 800°C ($2800 \text{ м}^2/\text{г}$) [8] и пиролизом лигнина при температуре $400\text{--}600^{\circ}\text{C}$. В качестве активирующего агента используют также ортофосфорную кислоту. Повышение температуры активирования и степени пропитки приводит к уширению кривых распределения пор по размерам и увеличению значений удельной поверхности с относительно высокой мезопористостью [6].

При получении активированного угля из старых газет перед химическим активированием гидроксидом или карбонатом калия их обрабатывают водяным паром [2]. Полученные образцы угля обладают довольно развитой удельной поверхностью ($1000 \text{ м}^2/\text{г}$ при температуре термоллиза 850°C).

Экспериментальная часть. В качестве модельного раствора была опробована смесь следующих соединений, растворенных в 10 мл смеси ацетонитрил–вода (1:1): фенол (0,2 мл), анилин (0,2 мл), бензол (0,5 мл), толуол (0,5 мл), бромбензол (0,5 мл).

Образцы скорлупы грецкого ореха перед сухой перегонкой сушили при 120–150⁰С в течение 2–3 ч. Полученную скорлупу помещали в растворы активаторов карбонизации: 10%-ные растворы NaOH и Na₂CO₃, 25%-й раствор Н₃РO₄. Время выдержки 16–20 ч. После такой обработки образцы высушивали в сушильном шкафу и подвергали сухой перегонке в термостойкой колбе, снабженной холодильником, при температуре 300–400⁰С.

Дополнительную обработку активированного угля осуществляли выдержкой его в течение 20 ч в растворе азотной кислоты с концентрацией 5 моль/л. После этого образцы промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод. Затем определенное количество активированного угля фракции 100–450 мкм упаковывали сухим способом в трубках для твердофазной экстракции. Промывку продолжали также в упакованном состоянии сначала этанолом, затем ацетоном и вновь этанолом. Через полученные таким образом колонки пропускали модельный раствор и отбирали 2–4 образца объемом по 0,1 мл. Полученные растворы исследовали методом обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии.

Хроматографическая система. Исследования проводили с использованием хроматографической системы фирмы «Waters», USA (Waters 490E Programmable Multiwavelength Detector, Waters 486 Tunable Absorbance Detector, Waters 600E System Controller, Waters 616 & Waters 626 Pumps).

Обсуждение результатов. На рис. 1 представлена хроматограмма исходного модельного раствора (для этого 50 мкл этого раствора разводится в 1 мл смеси ацетонитрил–вода). На рис. 2 приведены хроматограммы этого же раствора после пропускания его через колонки с соответствующими образцами активированного угля.

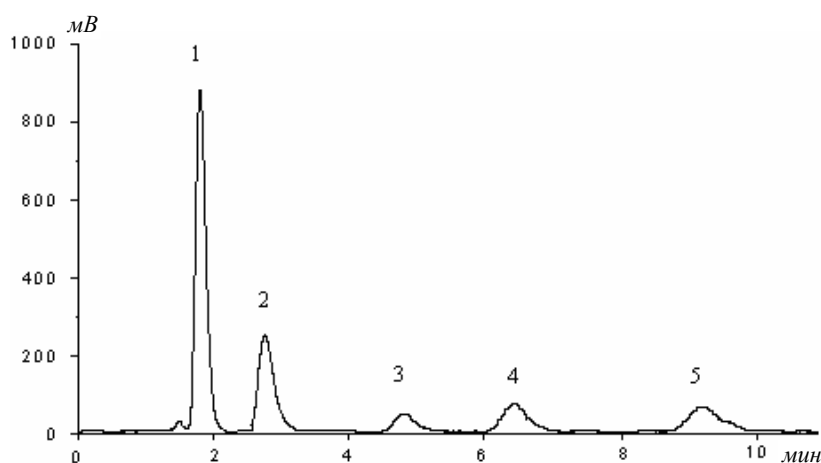


Рис. 1. Хроматограмма модельного раствора: фенол (1), анилин (2), бензол (3), толуол (4), бромбензол (5). Хроматографическая колонка: Discovery RP Amide C16 – 250 × 4,6 (мм). Подвижная фаза: ацетонитрил:вода = 60:40, 1 мл/мин. Детектор УФ – 254 нм.

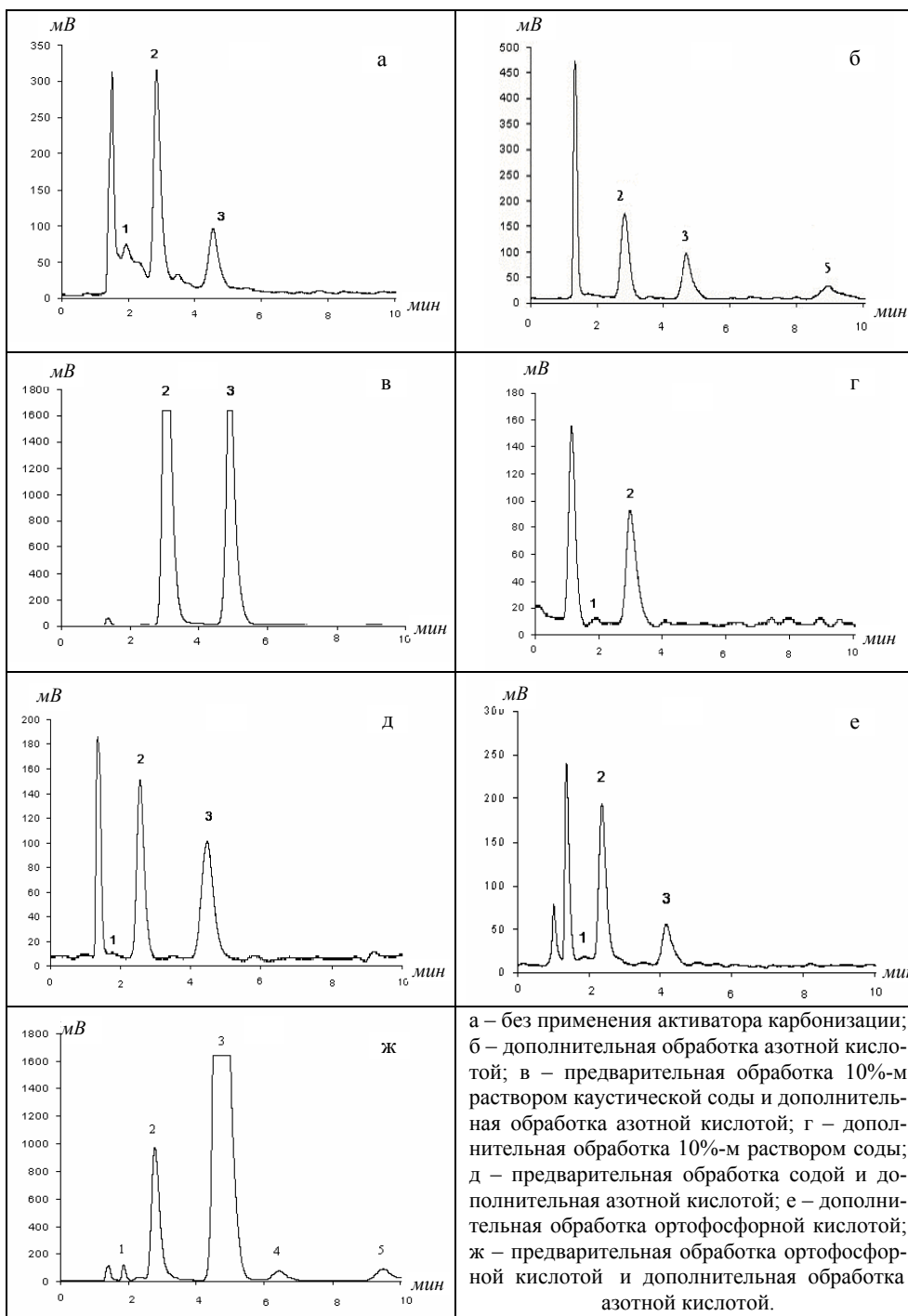


Рис. 2. Хроматограммы модельного раствора, пропущенного через активированный уголь, полученный сухой перегонкой скорлупы грецкого ореха с различной дополнительной обработкой.

Из рис. 2,а следует, что активированный уголь, полученный сухой перегонкой скорлупы грецкого ореха без применения какого-либо активатора кар-

бонизации, полностью адсорбирует толуол и бромбензол. Бензол адсорбируется на 96,67%, анилин – на 90%, а фенол – на 70–80%. Из рис. 2,б следует, что после дополнительной обработки указанного угля азотной кислотой уровень сорбции фенола и анилина увеличивается. При этом фенол и толуол полностью адсорбируются, анилин сорбируется на 95,24%, а бромбензол – на 92,35%. На рис. 2,в представлена хроматограмма вышеуказанной смеси после ее прохождения через колонку, заполненную активированным углем, предварительно обработанным 10%-м раствором гидроксида натрия и дополнительно азотной кислотой. Из рисунка следует, что фенол, толуол и бромбензол практически полностью адсорбируются, анилин сорбируется на 40%, а бензол – на 50%.

Более интенсивная сорбция наблюдается на образцах активированного угля, когда предварительная обработка скорлупы осуществляется с помощью карбоната натрия с последующей обработкой угля азотной кислотой. Анилин и фенол сорбируются почти на 99%, наблюдаются следы бензола, толуола, бромбензола (рис. 2,г). Дополнительная обработка этого активированного угля азотной кислотой приводит к полной адсорбции фенола, толуола и бромбензола, анилин сорбируется на 97%, а бензол – на 95,25% (рис. 2,д).

Использование ортофосфорной кислоты в качестве активатора карбонизации приводит к большей сорбции компонентов исходной смеси (рис. 2,е). Однако дополнительная обработка этих образцов азотной кислотой приводит к ухудшению сорбционных свойств – пики всех компонентов становятся более интенсивными (рис. 2,ж), а пик анилина практически сравнивается с таковым для исходной смеси.

Выводы. Показано, что посредством сухой перегонки скорлупы грецкого ореха может быть получен активированный уголь, имеющий хорошие сорбционные свойства по отношению к фенолу, анилину, бензолу, толуолу и бромбензолу.

Установлено влияние активаторов карбонизации на сорбционные свойства полученных образцов активированного угля. В качестве активатора карбонизации более существенное влияние на увеличение сорбционных свойств оказывает ортофосфорная кислота.

Показано, что дополнительная обработка активированного угля азотной кислотой позитивно влияет на образцы, полученные без активаторов или с активаторами щелочного характера (Na_2CO_3 , NaOH). При обработке азотной кислотой образцов активированного угля, полученных с использованием в качестве активатора карбонизации ортофосфорной кислоты, наблюдается резкое ухудшение их сорбционных свойств.

Кафедра аналитической химии ЕГУ, АГАУ

Поступила 18.09.2008

ЛИТЕРАТУРА

1. **Неймарк И.Е.** Синтетические минеральные адсорбенты и носители катализаторов. Киев: Наукова думка, 1982, 216 с.
2. **Lapkin A., Bozkaya B., Mays T.** et al. Catalysis Today, 2003, v. 81, № 4, p. 611–621.
3. **Han S., Lee K.T., Oh S.M.** et al. Carbon, 2003, v. 41, issue 5, p. 1049–1056.
4. **Fu P., Luan Y., Dai X.** J. Mol. Catal. A, Chem., 2004, v. 221, № 1–2, p. 81–88.
5. **Tryba B., Tsumura T., Janusz M., Morawskic A.W., Inagakia M.** Appl. Catal. B, 2004, v. 50, № 3, p. 177–183.

6. Barata-Rodrigues P.M., Mays T.J., Moggridge G.D. Carbon, 2003, v. 41, № 12, p. 2231–2246.
7. Oliveira L.C., Riosa R.V., Fabrisa J.D. et al. Carbon, 2002, v. 40, № 12, p. 2177–2183.
8. Hayashi J., Yamamoto N., Horikawa T., Muroyama K., Gomes V.G. J. Colloid Interface Sci., 2005, v. 281, № 2, p. 437–443.
9. Okada K., Yamamoto N., Kameshima Y., Yasumori A. J. Colloid Interface Sci., 2003, v. 262, № 1, p. 179–193.
10. Molina-Sabio M., Rodríguez-Reinoso F. Colloids Surf. A, 2004, v. 241, № 1–3, p. 15–25.
11. Teng H., Wang S.-C. Carbon, 2000, v. 38, № 6, p. 817–824.
12. Youssef A.M., Radwan N.R.E., Abdel-Gawad I., Singer G.A.A. Colloids Surf. A, 2005, v. 252, № 2–3, p. 143–151.

Ս. Ս. ՀԱՅՐԱՊԵՏՅԱՆ, Է. Վ. ՄԽԻԹՐԻԱՆ, Հ.Գ. ԽԱՉԱՏՐԻԱՆ

ԿԱՐԲՈՆԱՑՄԱՆ ԱԿՏԻՎԱՏՈՐՆԵՐԻ ԱԶՂԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ
ԸՆԿՈՒՅՁԻ ԿԵՂԵՎԻՑ ՍՏԱՑՎԱԾ ԱԿՏԻՎԱՑՎԱԾ ԱԾԽԻ
ՍՈՐՔՅԻՈՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՎՐԱ

Ամփոփում

Շրջված-ֆազերով բարձրարդյունավետ հեղուկային քրոմատոգրաֆիայի եղանակով գնահատվել է ընկույզի կեղևից ստացված ակտիվացված ածխի կողմից ֆենոլի, անիլինի, բենզոլի և բրոմբենզոլի մոդելային խառնուրդի բաղադրիչների սորբման աստիճանը: Որպես շարժուն ֆազ կիրառվել է ացետոնիտրիլ-ջուր (50:50 ըստ ծավալի) խառնուրդը: Ակտիվացված ածխի նմուշները ստացվել են չոր թորման եղանակով: Որպես ակտիվատորներ օգտագործվել են կաուստիկ սոդան, նատրիումի կարբոնատը և օրթոֆոսֆորական թթուն: Ակտիվատորները ներմուծվել են ընկույզի կեղևի նմուշներ՝ դրանք նշված ռեագենտների լուծույթների մեջ որոշակի ժամանակ պահելով: Ուսումնասիրվել են նաև ակտիվացված ածխի ստացված նմուշները ազոտական թթվով լրացուցիչ մշակումից հետո:

S. S. HAYRAPETYAN, E. V. MKHITARYAN, H. G. KHACHATRYAN

THE INFLUENCE OF CARBONIZATION ACTIVATORS
ON THE SORPTION PROPERTIES OF ACTIVATED CHARCOAL
OBTAINED FROM THE CIRCASSIAN WALNUT SHELL

Summary

The level of the sorption of model mixture components composed of phenol, aniline, benzene, toluene and brombenzene by activated charcoal obtained from the Circassian walnut shell has been assessed by means of reversed-phase high performance liquid chromatography (RP-HPLC) method. The acetonitrile–water mixture (50:50 by volume) has been applied as mobile phase. The samples of activated charcoal have been prepared by means of dry distillation. Caustic soda, sodium carbonate, and orthophosphoric acid have been used as activators. The introduction of activators has been carried out by means of exposing the shell samples in the solutions of indicated reagents. The influence of the additional treatment of the obtained samples of activated charcoals by nitric acids on their sorption properties has been studied as well.