

Е. Б.ХОБОТОВА, В. В. ДАЦЕНКО, Д. А.ГОРБАНЬ

СОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ОКИСЛЕНОГО І НЕОКИСЛЕНОГО АКТИВОВАНОГО ВУГІЛЛЯ ЩОДО ІОНІВ МІДІ(II)

Проблема отримання ефективних сорбційних матеріалів є актуальною у зв'язку зі зростаючими об'ємами промислових стічних вод і розробкою індивідуальних технологій їх очищення, включаючи сорбційні методи. Активоване вугілля зарекомендувало себе як унікальний сорбент, що має високу сорбційну ємність по відношенню до сполук різної природи. Модифікація його поверхні, її окиснення призводить до зростання адсорбційної активності. Метою роботи є порівняння сорбційних властивостей окисленого і неокисленого активованого вугілля щодо іонів міді(II). Концентрація іонів Cu(II) у розчині визначалася методом атомно-абсорбційного аналізу на спектрометрі «МГА-915». Ступінь окисненості вугілля характеризувався величиною статичної обмінної ємності. Дослідження на модельному синтетичному азотвмісному вугіллі СКН показали наявність різної кількості оксигенвмісних поверхневих функціональних груп: слабокислотних (лактонні) –COO–; сильнокислотних (карбоксильних) –COOH; фенольних –OH. Показано, що без доступу кисню механізми взаємодії активованого вугілля різного ступеню окисненості з іонами Cu(II) різні: при використанні слабоокисленого вугілля перебігає відновлювальна сорбція, якщо сорбентом слугує сильноокислене вугілля – іонний обмін. Знайдено, що для вугілля СКН з малим вмістом кисню гранична сорбція іонів Cu(II) в деаерованому середовищі складає близько 40 мг/г, в присутності кисню вона зменшується до 6 мг/г. Збільшення доли карбоксильних і фенольних груп призводить до збільшення сорбції іонів Cu(II). Відновлювальна сорбція іонів Cu(II) із аерованих розчинів термодинамічно заборонена. Рекомендовано використовувати додаткове окиснення вугілля з метою підвищення вмісту поверхневих функціональних груп сорбційної здатності сорбенту. Для вилучення міді(II) із технологічних водних розчинів найбільш ефективні вуглецеві матеріали з достатньою кількістю оксигенвмісних функціональних груп різної природи.

Ключові слова: сорбція; активоване вугілля; статична обмінна ємність; іони міді(II); відновлювальна сорбція; іонний обмін.

Е. В. KHOBOTOVA, V. V. DATSENKO, D. A. GORBAN

SORPTION PROPERTIES OF OXIDIZED AND NON-OXIDIZED ACTIVATED CARBON FOR COPPER(II) IONS

The problem of obtaining effective sorption materials is relevant in connection with the growing volumes of industrial wastewater and the development of individual technologies for their purification, including sorption methods. Activated carbon has established itself as a unique sorbent with a high sorption capacity for compounds of various nature. Modification of its surface, its oxidation leads to an increase in adsorption activity. The aim of this work is to compare the sorption properties of oxidized and non-oxidized activated carbon with respect to copper(II) ions. The concentration of Cu(II) ions in the solution was determined by atomic absorption analysis on an MGA-915 spectrometer. The degree of coal oxidation was characterized by the value of the static exchange capacity. Studies on the model synthetic nitrogen-containing carbon SKN showed the presence of different amounts of oxygen-containing surface functional groups: weakly acidic (lactonic) –COO–; strongly acidic (carboxylic) –COOH; phenolic –OH. It is shown that without access to oxygen, the mechanisms of interaction of activated carbon of different oxidation states with Cu(II) ions are different: when weakly oxidized carbon is used, reductive sorption occurs, and if highly oxidized carbon serves as a sorbent, ion exchange occurs. It was found that for SKN coal with a low oxygen content, the boundary sorption of Cu(II) ions in a deaerated medium is about 40 mg/g; in the presence of oxygen, it decreases to 6 mg/g. An increase in the proportion of carboxyl and phenolic groups leads to an increase in the sorption of Cu(II) ions. Reductive sorption of copper(II) from aerated solutions is thermodynamically prohibited. It is recommended to use additional oxidation of coal to increase the content of PFG and the sorption capacity of the sorbent. For the extraction of copper(II) from aqueous technological solutions, carbon materials with a sufficient amount of oxygen-containing functional groups of various nature are most effective.

Key words: sorption, activated carbon, static exchange capacity, copper(II) ions, reductive sorption, ion exchange.

Е. Б.ХОБОТОВА, В. В. ДАЦЕНКО, Д. А.ГОРБАНЬ

СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ОКИСЛЕННОГО И НЕОКИСЛЕННОГО АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ ПО ИОНАМ МЕДИ(II)

Проблема получения эффективных сорбционных материалов актуальна в связи с растущими объемами промышленных сточных вод и разработкой индивидуальных технологий их очистки, включая сорбционные методы. Активированный уголь зарекомендовал себя как уникальный сорбент, обладающий высокой сорбционной емкостью по отношению к соединениям различной природы. Модификация его поверхности, ее окисление приводит к росту адсорбционной активности. Целью работы является сравнение сорбционных свойств окисленного и неокисленного активированного угля по отношению к ионам меди(II). Концентрация ионов Cu(II) в растворе определялась методом атомно-абсорбционного анализа на спектрометре МГА-915. Степень окисленности угля характеризовалась величиной статической обменной емкости. Исследования на модельном синтетическом азотсодержащем угле СКН показали наличие разного количества оксигенсодержащих поверхностных функциональных групп: слабокислотных (лактонных) –COO–; сильнокислотных (карбоксильных) –COOH; фенольных –OH. Показано, что без доступа кислорода механизмы взаимодействия активированного угля разной степени окисленности с ионами Cu(II) разные: при использовании слабоокисленного угля происходит восстановительная сорбция, если сорбентом служит сильноокисленный уголь – ионный обмен. Найдено, что для угля СКН с малым содержанием кислорода граничная сорбция ионов Cu(II) в деаэрированной среде составляет около 40 мг/г, в присутствии кислорода она уменьшается до 6 мг/г. Увеличение доли карбоксильных и фенольных групп приводит к увеличению сорбции ионов Cu(II). Восстановительная сорбция меди(II) из аэрированных растворов термодинамически запрещена. Рекомендуется использовать дополнительное окисление угля для повышения содержания поверхностных функциональных групп и сорбционной способности сорбента. Для извлечения меди(II) из водных технологических растворов наиболее эффективны углеродные материалы с достаточным количеством оксигенсодержащих функциональных групп различной природы.

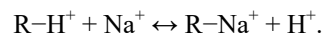
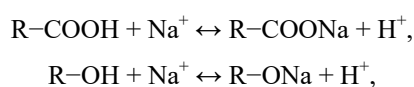
Ключевые слова: сорбция; активированный уголь; статическая обменная емкость; ионы меди(II); восстановительная сорбция; ионный обмен

Вступ. Інтенсивний розвиток промисловості спричинює зростання кількості стічних вод. В промисловості використовують механічні, хімічні, фізико-хімічні, біохімічні і термічні методи очищення, розподілені на рекупераційні і деструктивні. Схеми очищення повинні забезпечувати використання очищених стічних вод в технологічних процесах і мінімальне їх скидання. Для глибокого очищення стічних вод застосовують адсорбційні процеси. В якості адсорбентів використовують активоване вугілля, силікагель, цеоліти, а також відходи виробництва.

Залежно від видів модифікації текстури та структури поверхні активованого вугілля змінюються його адсорбційні характеристики щодо сорбатів неорганічної та органічної природи [1–3]. Поверхневі властивості активованого вугілля змінюються за певних режимів окислювальної обробки [4]. Запропоновано [5] модифікувати поверхню вугілля концентрованою сульфатною кислотою, після чого його можна ефективно використовувати у технологіях очищення стічних вод. Показано [6], що такі фізико-хімічні характеристики активованого вугілля як гранулометричний склад та гідрофільність змінюються при УЗ опроміненні, що передує безпосередній активації. Авторами роботи [7] показано можливість використання окисленого вугілля у технологіях пом'якшення води. При певному попередньому просоченні активованого вугілля даний сорбент показав високу ефективність вилучення ціанід-іонів з водних розчинів [8]. Активоване вугілля, модифіковане оксидами металів, проявляє високу сорбційну активність щодо сульфанілової кислоти та Купрум(II) іонів [9]. При використанні активованого вугілля з введеними в його структуру модифікуючими агентами: вуглецевими нанотрубками в присутності або без поліаніліну, а також різнорадикальним фосфіноксидом, можливе вилучення скандію з кислих розчинів різної природи [10].

Сучасними методами можна отримати вуглецеві сорбенти з відходів. Якщо температура обробки 200 °С і вище, то утворюється окисленевугілля, яке володіє селективними сорбційними властивостями по відношенню до домішок, в тому числі іонів важких металів. При цьому вугілля зв'язує до 15–25 % кисню у вигляді поверхневих оксидів кислотного характеру. Окиснення вугілля може бути проведене окисниками: нітратною кислотою, гіпохлоритом натрію, пероксидом водню та повітрям.

Окислене вугілля поглинає з розчинів катіони електролітів, причому у розчин виділяються іони водню. Іонний обмін на окисленому вугіллі можна відобразити схемою



Катіонний обмін обумовлений кислотними групами трьох типів – карбоксильними, фенольними і відносно вільними іонами Гідрогену.

Якщо через колонки з окисленим вугіллем пропускати суміш іонів з різними концентраціями, то після встановлення рівноваги частки компонентів, що поглинаються, близькі до 1. При заміщенні іонів Гідрогену декількох карбоксильних або карбоксильних і фенольних груп можуть утворитися поверхневі комплекси типу хелатів.

У практиці очищення стічних вод адсорбційні методи використовують для локального очищення стічних вод, які утворюються в окремих цехах. У технологічних схемах передбачена попередня обробка води вапном для виділення основної маси колоїдних сполук та аміаку, осадження карбонату кальцію, фільтрування крізь фільтри із зернистим завантаженням. Далі йде адсорбційне очищення води та знезараження води хлором. Для адсорбційного очищення стічних вод на різних установках використовують апарати з рухомих, нерухомих або псевдорідких шаром сорбенту.

На стадії сорбції важких металів можливе використання вугілля, яке отримане соактивацією суміші низькосортного природного вугілля і різних відходів: рисового лушпиння, кокосових горіхів, бігумного вугілля, торф'яних мохів, деревної тирси, твердих промислових відходів. Низькотемпературна карбонізація і наступна високотемпературна соактивація суміші відходів водним паром дозволяє отримати вугілля, адсорбційна ємність якого по відношенню до важких металів значно перевищує показники комерційного вугілля.

Об'єктом дослідження були сорбційні властивості модифікованого окисленого вугілля. В роботі використовували синтетичне азотовмісне вугілля СКН. Методика отримання його окислених форм описана в роботах [11, 12].

Мета роботи – порівняння сорбційних властивостей окисленого і неокисленого активованого вугілля щодо іонів міді.

Методи. Сорбційні властивості окисленого вугілля визначалися по зменшенню концентрацій іонів міді(II) у розчині. Концентрації Cu(II) визначалися методом атомно-абсорбційного аналізу на спектрометрі «МГА-915». Розбавлення модельних розчинів 1:10 або 1:50.

Для характеристики ступеню окисленості вугілля використовували величину статичної обмінної ємності (СОЕ)

$$\text{СОЕ} = \frac{(C_1 - C_2) \cdot V}{m}, \text{ ммоль / л}, \quad (1)$$

де C_1 і C_2 – концентрації Cu^{2+} до та після окислення вугілля, мг/дм³; V – об'єм розчину, л; m – маса вугілля, г.

Результати та обговорення. Для визначення механізму взаємодії іонів Cu(II) з вуглецевими сорбентами попередньо була досліджена сорбція міді з водних розчинів на модельному вугіллі СКН з різною кількістю кисневмісних поверхневих функціональних груп (ПФГ): слабокислотних (лактонні) –COO–; сильнокислотних (карбокисильних) –COOH; фенольних –ОН.

При внесенні слабоокисленого активованого вугілля (СОЕ ~ 0,2 ммоль/г) в деаерований купрумвмісний розчин концентрація Cu(II) в ньому швидко зменшується, на поверхні вугільних гранул спостерігається утворення металічної плівки. При взаємодії сильноокисленого активованого вугілля (СОЕ > 2,0 ммоль/г) з розчинами сульфату міді розчин світлішає. Але мідне покриття на вугіллі не утворюється. Це свідчить про те, що без доступу кисню механізми взаємодії активованого вугілля різного ступеню окиснення з катіонами міді різні: в першому випадку має місце відновлювальна сорбція, а в другому – переважно іонний обмін. Знайдено, що для вугілля СКН з малим вмістом кисню гранична сорбція іонів міді в деаерованому середовищі складає близько 40 мг/г, в присутності кисню вона зменшується до 6 мг/г.

В таблиці 1 представлені дані про склад протоногенних кисневмісних груп на поверхні активованого вугілля в залежності від ступеню його окиснення в аерованих умовах. Видно, що збільшення долі карбокисильних і фенольних груп (зростання СОЕ) призводить до збільшення сорбції Cu²⁺.

Таблиця 1 – Взаємозв'язок між ПФГ активованого вугілля і статичною обмінною ємністю за іонами міді(II)

СОЕ, ммоль/г	–COO–, ммоль/г	–COOH, ммоль/г	–ОН, ммоль/г	Cu ²⁺ , мг/г
0,2	0,0	0,0	0,2	7
0,4	0,0	0,0	0,4	17
0,5	0,0	0,0	0,5	23
1,6	0,4	0,8	0,4	28
1,9	0,4	0,8	0,7	31
2,2	0,4	0,9	0,9	36
2,5	0,4	1,0	1,1	39

Враховуючи результати взаємодії Cu(II) з активованим вугіллям різного ступеню окиснення в присутності і відсутності кисню та дані таблиці 1, можна зробити припущення, що механізм сорбції включає такі стадії: іонний обмін, поверхнєве комплексоутворення ПФГ, відновлювальну сорбцію. Процес самовільного електрохімічного відновлення іонів міді термодинамічно можливий, якщо рівноважний потенціал відновлення Cu²⁺ більш позитивний, ніж потенціал поверхні вугілля: $E_{M^+/M^0} > E_{AB}$. Стандартний потенціал пари Cu²⁺/Cu⁰ дорівнює 0,34 В, у розбавлених розчинах він ще нижчий. Потенціал газового кисневого

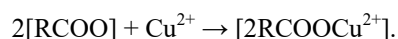
електроду, який встановлюється на поверхні вугілля в присутності розчиненого у воді кисню, згідно з результатами дослідження кінетики формування безструмових потенціалів активованого вугілля у фонових розчинах, складає $E_{ст} \sim 0,770$ В. Отже, відновлювальна сорбція міді(II) в присутності кисню повітря термодинамічно заборонена.

При взаємодії окисленого активованого вугілля з Cu²⁺ в деаерованому середовищі необхідно враховувати, що поверхня такого вугілля покрита кисневмісними функціональними групами. Вугілля з високим вмістом таких груп має більше значення окисно-відновного потенціалу, ніж поверхня неокисленого вугілля [12], і не може відновлювати іони міді до металу. Підтвердженням цього є зміна потенціалу поверхні активованого вугілля, що спостерігається, в присутності Cu(II): при взаємодії з міддю величина потенціалу поверхні сильноокисленого активованого вугілля практично не змінюється (див. табл. 2).

Таблиця 2 – Безструмові потенціали E, В слабо- і сильноокисленого вугілля СКН у деаерованому 0,1 М розчині сульфату міді

t, год	Слабоокислене вугілля	Сильноокислене вугілля
0	0,11	0,60
1	0,12	0,61
2	0,11	0,60
3	0,10	0,60
3,5	0,22	0,61
4	0,28	0,62
5	0,30	0,63
6	0,30	

Таким чином, стає зрозумілою здатність тільки слабоокисленого вугілля, що не володіє надлишком ПФГ, відновлювати іони міді до металічного стану в деаерованому середовищі. В аерованих розчинах мідь(II) може вилучатися на активованому вугіллі за іонообмінним механізмом із можливим утворенням комплексів з поверхневими кисневмісними групами [12], що являється в цьому випадку визначальним у механізмі сорбції Cu(II):



Висновки. Дослідження сорбції Cu²⁺ на вугіллі СКН з різною кількістю кисневмісних ПФГ показали, що в реальних водних розчинах, включаючи технологічні, для вилучення міді(II) найбільш ефективні вуглецеві матеріали з достатньою кількістю кисневмісних функціональних груп. Рекомендовано використовувати додаткове окислення вугілля з метою підвищення вмісту ПФГ і сорбційної здатності сорбенту.

Список літератури

1. Chingombe P., Saha B., Wakeman R.J. Surface modification and characterisation of a coal-based activated carbon. *Carbon*. 2005. pp. 3132–3143.
2. Seke M.D., Sandenbergh R.F., Vegter N.M. Effects of the textural and surface properties of activated carbon on the adsorption of gold di-cyanide/ *Minerals Engineering*. 2000. Vol. 13. pp. 527–540.
3. Zhao N., Na W., Li J. Surface properties of chemically modified activated carbons for adsorption rate of Cr(VI). *Chemical Engineering Journal*. 2005. Vol. 115. pp. 133–138.
4. Domingo-Garcia M., Lopez-Garzon F.J., Perez-Mendoza M. Effect of some oxidation treatment on the textural characteristics and surface chemical nature of an activated carbon. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2000. Vol. 222. pp. 233 – 240.
5. Jiang Z., Liu Y., Sun X. Activated carbons chemically modified by concentrated H₂SO₄ for the adsorption of the pollutants from wastewater and the dibenzothiophene from fuel oils. *Langmuir*. 2003. Vol. 19(3). pp. 731–736.
6. Бордун І.М., Корецький Р.М., Пташник В.В., Садова М.М. Зміна гранулометричного складу та гідрофільності активованого вугілля після УЗ опромінення у доквітатційному режимі. *Фізична інженерія поверхні*. 2014. Т. 12, № 2. С. 246-252.
7. Войтко І.І., Денисович В.О., Кібальник Т.В., Сопрук О.А., Бондар Р.В. Окиснене вугілля як сорбент для зм'якшення води. *Поверхня*. 2021. Вип. 13(28). С. 188–196.
8. Adhoum N., Monser L. Removal of cyanide from aqueous solution using impregnated activated carbon. *Chemical Engineering and Processing*. 2002. Vol. 41. pp. 17–21.
9. Косогина І.В., Клименко Н.А., Савчина Л.А., Кирий С.А., Астрелин І.М., Самсоні-Тодорова Е.А. Сорбція сульфанилової кислоти і іонів міді активованим муглем, модифіцированим оксидами металлов. *Вісник Черкаського державного технологічного університету*. 2019. № 3. С. 83–91.
10. Трошкина І.Д., Вей Мое Аунг, ПьяеПоАунг, Буракова І.В., Жукова О.А. Сорбція скандія модифіцированными углеродными материалами. *Успехи в химии и химической технологии*. 2019. Т. 33, № 1. С. 71–73.
11. Тарковская І.А. *Окисленный уголь*. К.: Наукова думка, 1981. 200 с.
12. Strelko V.V. Synthetic active carbons as new type of carbon sorbents. *Proc. Intern. Conf. "Carbon-90"*. Paris, 1990. pp. 16–17.
2. Seke M.D., Sandenbergh R.F., Vegter N.M. Effects of the textural and surface properties of activated carbon on the adsorption of gold di-cyanide/ *Minerals Engineering*. 2000. Vol. 13. pp. 527–540.
3. Zhao N., Na W., Li J. Surface properties of chemically modified activated carbons for adsorption rate of Cr(VI). *Chemical Engineering Journal*. 2005. Vol. 115. pp. 133–138.
4. Domingo-Garcia M., Lopez-Garzon F.J., Perez-Mendoza M. Effect of some oxidation treatment on the textural characteristics and surface chemical nature of an activated carbon. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2000. Vol. 222. pp. 233 – 240.
5. Jiang Z., Liu Y., Sun X. Activated carbons chemically modified by concentrated H₂SO₄ for the adsorption of the pollutants from wastewater and the dibenzothiophene from fuel oils. *Langmuir*. 2003. Vol. 19(3). P. 731–736.
6. Bordun I.M., Koretskyi R.M., Ptashnyk V.V., Sadova M.M. Zmina hranulometrychnoho skladu ta hidrofilynosti aktyvovanoho vuhillia pislia UZ oprominennia u dokavitatsiinomu rezhymi [Changing the granulometric structure and hydrophilicity of the activated coal after ultrasonic testing in the pre-cavitation mode]. *Fizychna inzheneriia poverkhni*. 2014. vol. 12, no 2. pp. 246-252.
7. Voitko I.I., Denysovych V.O., Kibalnyk T.V., Sopruk O.A., Bondar R.V. Okysnene vuhillia yak sorbent dlia zmiakshennia vody [Oxidized coal as a sorbent for softening water]. *Poverkhnia*. 2021. vol. 13(28). pp. 188–196.
8. Adhoum N., Monser L. Removal of cyanide from aqueous solution using impregnated activated carbon. *Chemical Engineering and Processing*. 2002. vol. 41. pp. 17–21.
9. Kosohyna Y.V., Klymenko N.A., Savchyna L.A., Kyryi S.A., Astrelyn Y.M., Samsony-Todorova E.A. Sorbtysia sulfanylovoikysloty i yonov miedy aktyvovannym muglem, modyfytsyrovannym oksydami metallov [Sorption of sulfanilic acid and copper ions by activated carbon modified with metal oxides]. *Visnyk Cherkaskoh derzhavnoho tekhnolohichnoho universytetu*. 2019. № 3. С. 83–91.
10. Troshkina I.D., Vei Moe Aung, Pyae Po Aung, Burakova I.V., Zhukova O.A. Sorbtysia skandiy modifitsirovannymi uglerodnymi materialami [Sorption of scandium by modified carbon materials]. *Uspekhi v khimii i khimicheskoi tekhnologii*. 2019. Т. 33, № 1. С. 71–73.
11. Tarkovskaya I.A. *Okislennii ugol* [Oxidized coal]. К.: Naukovadumka, 1981. 200 p.
12. Strelko V.V. Synthetic active carbons as new type of carbon sorbents. *Proc. Intern. Conf. "Carbon-90"*. Paris, 1990. pp. 16–17.

References (transliterated)

1. Chingombe P., Saha B., Wakeman R.J. Surface modification and characterisation of a coal-based activated carbon. *Carbon*. 2005. pp. 3132–3143.

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Хоботова Еліна Борисівна (Хоботова Элина Борисовна, Khabotova Elina Borysivna) – докт. хім. наук, професор, професор кафедри хімії та хімічної технології Харківського національного автомобільно-дорожнього університету (ХНАДУ), м. Харків, Україна, тел. +38(095)880-44-19, ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-6377-5186>, e-mail: elinahobotova@gmail.com

Даценко Віта Василівна (Даценко Вита Васильевна, Datsenko Vita Vasylivna) – канд. хім. наук, доцент, доцент кафедри хімії та хімічної технології Харківського національного автомобільно-дорожнього університету (ХНАДУ), м. Харків, Україна; тел. +38(097)880-92-95; ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-8331-8863>; e-mail: dacenkovita14@gmail.com

Горбань Дмитро Андрійович (Горбань Дмитрий Андреевич, Gorban Dmytro Andriyovych) – студент дорожньо-будівельного факультету Харківського національного автомобільно-дорожнього університету (ХНАДУ), м. Харків, Україна, тел. +38(095)875-04-73, e-mail: vstupms14@ukr.net.