ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ / PHYSICAL CHEMISTRY

DOI: https://doi.org/10.23670/IRJ.2023.132.11

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ С ПОВЕРХНОСТЬЮ ГРАНУЛИРОВАННЫХ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ

Научная статья

Беляева О.В.[1], Тимощук И.В.[2], Голубева Н.С.[3,] *

[1] ORCID : 0000-0003-3030-9140;

[2] ORCID : 0000-0002-1349-2812;

[3] ORCID : 0000-0002-2188-8331;

[1, 2, 3] Кемеровский государственный университет, Кемерово, Российская Федерация

* Корреспондирующий автор (golnadya[at]yandex.ru)

Аннотация

Проведено исследование адсорбции пиридина из водных растворов гранулированными активными углями, отличающимися характеристиками пористой структуры и химическим состоянием поверхности. Установлено, что пористые характеристики исследуемых гранулированных углеродных сорбентов не влияют на адсорбцию пиридина из водных растворов. Параметры процесса адсорбции рассчитали на основе моделей полимолекулярной адсорбции (БЭТ) и Дубинина – Радушкевича.

Выявлена адсорбционная способность сорбентов по отношению к пиридину. Определено, что при извлечении пиридина из водных растворов исследуемыми активными углями реализуется в основном специфическое взаимодействие азациклогексатриена с поверхностными соединениями кислорода активных углей.

Ключевые слова: гранулированные активные угли, пиридин, адсорбция.

INTERACTION OF NITROGEN COMPOUNDS WITH THE SURFACE OF GRANULATED ACTIVATED CARBONS

Research article

Belyaeva O.V.[1], Timoshchuk I.V.[2], Golubeva N.S.[3,] *

[1] ORCID : 0000-0003-3030-9140;

[2] ORCID : 0000-0002-1349-2812;

[3] ORCID : 0000-0002-2188-8331;

[1, 2, 3] Kemerovo State University, Kemerovo, Russian Federation

* Corresponding author (golnadya[at]yandex.ru)

Abstract

The adsorption of pyridine from aqueous solutions by granulated active carbons with different porous structure characteristics and surface chemical state was studied. It was established that the porous characteristics of the examined granulated carbon sorbents do not affect the adsorption of pyridine from aqueous solutions. The parameters of the adsorption process were calculated on the basis of the polymolecular adsorption (BET) and Dubinin – Radushkevich models.

The adsorption capacity of the sorbents with regard to pyridine was revealed. It was determined that during the extraction of pyridine from aqueous solutions by the studied active carbons, the specific interaction of azacyclohexatriene with surface oxygen compounds of active carbons is mostly realized.

Keywords: granular activated carbon, pyridine, adsorption.

Введение

Адсорбционные методы в настоящее время довольно широко применяются для разделения, концентрирования и очистки веществ и смесей как в виде паров, так и растворов. Наиболее часто в случае органических соединений для этих целей используются активные угли.

Основные теории, позволяющие рассчитать емкость адсорбентов, тип адсорбционного взаимодействия и его термодинамические характеристики, были разработаны для случая адсорбции газов и паров [1], [2]. Позже они были модифицированы для адсорбции из растворов, при этом вносилось ограничение – вещества должны быть малорастворимы друг в друге [3], [4]. Исследования адсорбции хорошо растворимых и абсолютно смешивающихся веществ до недавних пор были незначительны, а данные о типе взаимодействия сорбент – сорбат, его энергии, вкладе специфического взаимодействия в этот процесс в таких системах, носили единичный, отрывочный характер [5], [6], [7], [8].

Целью данного исследования является оценка параметров адсорбции пиридина из водных растворов промышленными гранулированными активными углями, отличающимися параметрами пористой структуры и химического состояния поверхности.

Методы и принципы исследования

Объектами исследования выбраны гранулированные сорбенты на основе каменного угля марок АГ-ОВ-1, СКД-515 и АГ-5 (ОАО «Сорбент», г. Пермь).

Параметры пористой структуры оценивались по низкотемпературной адсорбции азота. Количество поверхностных соединений кислорода определялось потенциометрическим титрованием по Бему [9].

Равновесие адсорбции пиридина из водных растворов изучалась на модельных растворах в интрвале концентраций 0.05 – 1.50 г/л при соотношении навеска адсорбента: объем раствора 1 : 100. Равновесная концентрация пиридина определялась по собственному поглощению растворов при длине волны 256 нм методом абсолютной калибровки.

Величины избыточной адсорбции пиридина (Г, г/г) рассчитывались по стандартным методикам [4], [6].

Основные параметры адсорбции пиридина рассчитывались с использованием модифицированных для случая адсорбции из растворов хорошо растворимых или смешивающихся веществ уравнений теорий полимолекулярной адсорбции (БЭТ, (1)) и объемного заполнения микропор (Дубинина-Радушкевича, (2)) [6], [8], [10]:

$$\Gamma = \Gamma_M \frac{K_L \cdot C_p}{(1-K_S \cdot C_p)(1-K_S \cdot C_p + K_L \cdot C_p)} \quad (1)$$

где Γ – избыточная адсорбция пиридина, моль/г; $\Gamma_м$ – адсорбционная емкость насыщенного монослоя компонента, моль/г; C_p – концентрация равновесного раствора пиридина, моль/л; K_L и K_S – константы адсорбции при образовании первого и второго слоя компонента, соответственно.

$$\Gamma = \frac{W_0}{V_M} \cdot \exp\left(-\left(\frac{RT}{\beta E} \ln \frac{1}{C_p \cdot \gamma}\right)^2\right) \quad (2)$$

где W_0 − предельный объем занимаемого компонентом адсорбционного пространства, см^3/г; $V_м$ – мольный объем компонента, см^3/моль; E – характеристическая энергия адсорбции, Дж/моль; β – коэффициент аффинности; γ – коэффициент активности.

Теплота адсорбции (Q, Дж/моль) пиридина рассчитывалась с использованием констант уравнения БЭТ [2]:

$$Q = -RT \ln\left(K \cdot \frac{\rho_Ж}{\rho_П} + 1\right) \quad (3)$$

где $\rho_ж$ и $\rho_п$ – плотности жидкого пиридина и его паров, соответственно, г/см^3.

Средняя площадь, занимаемая молекулой адсорбата в заполненном монослое ($S_м$, м^2), рассчитывалась по формуле [2]:

$$S_М = \frac{S_{БЭТ}}{\Gamma_М \cdot N_A} \quad (4)$$

где $S_{БЭТ}$ – площадь поверхности активного угля, м^2/г; N_A – число Авогадро, моль$^{-1}$.

ИК-спектры активных углей после адсорбции пиридина регистрировались относительно образцов соответствующих исходных адсорбентов на ИК-спектрометре ФСМ-1202 в виде порошка с KBr.

Основные результаты

Исследование пористой структуры адсорбентов показало, что в структуре ГАУ марок АГ-5 и СКД-515 преобладают микропоры (табл. 1), тогда как для АГ-ОВ-1 характерны примерно равные объемы микро- и мезопор.

Таблица 1 - Характеристики образцов гранулированных активных углей

DOI: https://doi.org/10.23670/IRJ.2023.132.11.1

Характеристики			Марка угля		
			СКД-515	АГ-ОВ-1	АГ-5
Пористые	$S_{микро}$, м^2/г		404	369	554
	$S_{БЭТ}$, м^2/г		791	682	925
	$V_{микро}$, см^3/г		0,359	0,218	0,465
	$^2V_{мезо}$, см^3/г		0,202	0,241	0,135
	^1V_S, см^3/г		0,561	0,459	0,600
Поверхностные группы, ммоль/г	основные		0,57	0,48	0,47
	кислотные	общее	0,34	0,32	0,36
		-OH	0,181	0,213	0,172
		$-COOH_{сильн.}$	-	0,032	0,030
		$-COOH_{слаб.}$	0,157	0,078	0,156

Примечание: 1 – объём мезопор, рассчитанный из разницы суммарного объема пор и объема микропор ($V_{микро}$); 2 – суммарный объём пор до 450 нм

Среди титруемых поверхностных соединений кислорода для всех образцов ГАУ преобладают основные группы (табл. 1). Общее количество титруемых кислотных групп для всех активных углей различается в пределах погрешности эксперимента, однако их функциональный состав зависит от марки адсорбента.

Анализ полученных данных равновесия адсорбции пиридина показал (рис. 1), что при его извлечении из водных растворов отсутствует наблюдаемая при адсорбции его паров закономерность между пористыми характеристиками представленных активных углей и их адсорбционной ёмкостью по отношению к адсорбтиву [11]. При высоких равновесных концентрациях изотермы адсорбции незначительно отличаются, а при равновесной концентрации менее 0.02 г/дм^3 – совпадают.

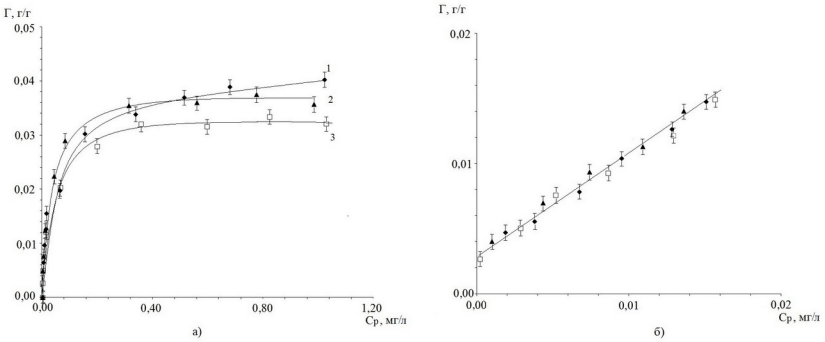

Рисунок 1 - Изотермы избыточной адсорбции пиридина из водного раствора гранулированными активными углями марок АГ-ОВ-1 (1), АГ-5 (2) и СКД-515 (3):
а - в исследуемом диапазоне равновесных концентраций; *б* - в области низких равновесных концентраций
DOI: https://doi.org/10.23670/IRJ.2023.132.11.5

При анализе параметров адсорбции пиридина из водных растворов (табл. 2) определено низкое по сравнению с адсорбцией паров значение емкости монослоя ($Г_м$) и предельного адсорбционного объема (W_0) активных углей.

Таблица 2 - Параметры адсорбции пиридина гранулированными активными углями

DOI: https://doi.org/10.23670/IRJ.2023.132.11.3

Марка угля	$Г_м$, ммоль/г	Q_L, кДж/моль	Q_S, кДж/моль	$S_м$, нм^2	W_0, см^3/г
АГ-5	0,311 [1](4,120)	22,73	10,75	4,94	0,082 [1](0,389)
АГ-ОВ-1	0.370 [1](2,321)	19,65	4,48	3,06	0,069 [1](0,131)
СКД-515	0.261 [1](2,698)	22, 87	10,82	5,03	0,060 [1](0,239)

Примечание: 1 - данные, полученные при адсорбции паров пиридина; по ист. [11]

Рассчитанная величина площади молекулы адсорбата в заполненном монослое ($S_м$) превышает размеры молекулы пиридина (0.389 нм^2 [12]) более чем в 10 раз, что в совокупности с высокими значениями теплоты адсорбции первого слоя (Q_L) свидетельствует о преобладании специфической адсорбции пиридина на точечных активных центрах адсорбции. Второй адсорбционный слой пиридина формируется за счет дисперсионного (Q_S менее 5 кДж/моль) для АГ-ОВ-1 и слабого специфического (Q_S не превышает 11 кДж/моль) для АГ-5 и СКД-515 взаимодействия, при этом вторичными адсорбционными центрами могут быть как адсорбированные молекулы пиридина, так и молекулы воды. Рассчитанная емкость монослоя ($Г_м$) сопоставима с количеством поверхностных соединений кислотного типа, что также подтверждает предположение о преобладании специфического взаимодействия пиридина с поверхностью углеродных адсорбентов.

Величина предельного адсорбционного объема (W_0) при адсорбции пиридина из водных растворов в 4-5 раз меньше по сравнению с адсорбцией его паров [11], т.е. объемного заполнения микропор чистым компонентом не происходит. Можно предположить, что при адсорбции из растворов частично сохраняется структура комплексов пиридин - вода переменного состава, образующихся в водной фазе [13].

ИК-спектрометрическое исследование показало (рис. 2), что в спектрах образцов активных углей после адсорбции пиридина проявляются интенсивные полосы валентных колебаний ν(CC) (1570 см$^{-1}$), ν(CN) (1450 см$^{-1}$) и ν(CH) (группа полос в области 3080 - 2900 см$^{-1}$), относящиеся к «скелетным полосам» ароматических структур, содержащих пиридиновый цикл [14]. Колебания при 1540 – 1550 см$^{-1}$ можно отнести к взаимодействию пиридина с кислотными центрами Бренстеда (образование PyH^+). В области 1190 – 1020 см$^{-1}$ и 760-735 см$^{-1}$ возможны проявления деформационных колебаний δ(CH) кольца. Интенсивная полоса в области 1650 -1620 и полоса средней интенсивности при 1400 – 1300 см$^{-1}$ могут быть отнесены к валентным ν(CO) колебаниям карбоксилат- иона [15]. Совместное присутствие интенсивной полосы при 1240 – 1280 см$^{-1}$ (ν(NO)) и слабой – при 800 – 830 см$^{-1}$ (δ(NO)), наблюдаемое для всех ГАУ после адсорбции из водного раствора, можно отнести к колебаниям N-оксидного фрагмента пиридина [15].

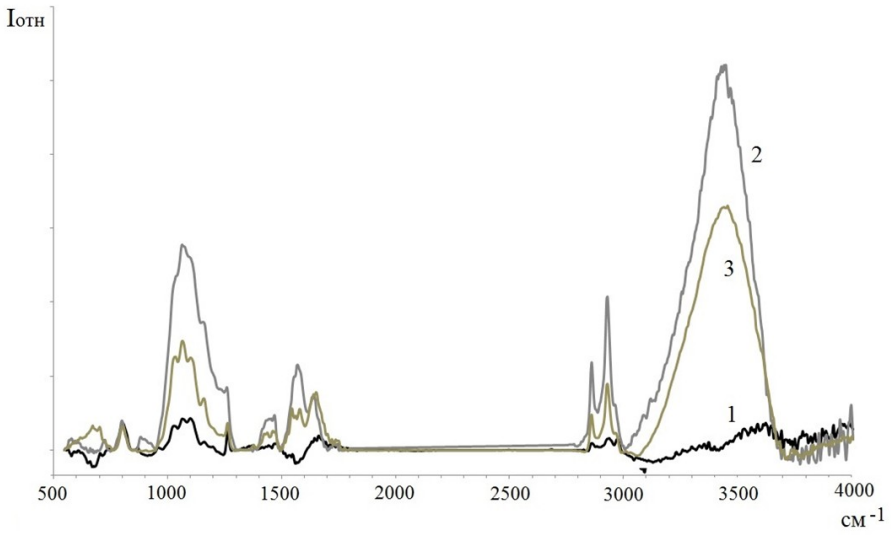

Рисунок 2 - ИК-спектры гранулированных активных углей марок АГ-ОВ-1 (*1*), АГ-5 (*2*) и СКД-515 (*3*) после адсорбции пиридина из водного раствора

DOI: https://doi.org/10.23670/IRJ.2023.132.11.4

Исходя из строения молекулы органического компонента, функционального состава и количества титруемых поверхностных соединений кислорода (табл. 1), а также данных ИК-спектроскопии, можно предположить, что в качестве кислотных центров Бренстеда выступают поверхностные группы кислотного типа (карбоксильные и фенольные), специфическая адсорбция реализуется за счет образования водородной связи, а также ионной пары карбоксилат- ион – ион пиридиния. Кроме того, возможно образование соединений типа пиридиноксид.

Заключение

Проведенные исследования показали, что адсорбция пиридина из растворов протекает преимущественно за счет специфического взаимодействия, доля физически адсорбированных молекул невелика. Очевидно, что при адсорбции пиридина из водных растворов следует учитывать то, что молекулы воды также могут взаимодействовать с теми же поверхностными группами с образованием водородной связи. Жесткая конкуренция адсорбируемых компонентов за первичные адсорбционные центры и возможность для адсорбированных молекул пиридина выступать в качестве вторичных адсорбционных центров для молекул воды (адсорбция пиридина в виде гидратов переменного состава), объясняет нивелирование различий адсорбционных характеристик ГАУ.

Финансирование

Исследование выполнено в рамках комплексной научно-технической программы полного инновационного цикла «Разработка и внедрение комплекса технологий в областях разведки и добычи полезных ископаемых, обеспечения промышленной безопасности, биоремедиации, создания новых продуктов глубокой переработки из угольного сырья при последовательном снижении экологической нагрузки на окружающую среду и рисков для жизни населения», утвержденной Распоряжением Правительства Российской Федерации от 11.05.2022 г. №1144-р, при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, № соглашения 075-15–2022- 1201 от 30.09.2022 г.

Конфликт интересов

Не указан.

Рецензия

Все статьи проходят рецензирование. Но рецензент или автор статьи предпочли не публиковать рецензию к этой статье в открытом доступе. Рецензия может быть предоставлена компетентным органам по запросу.

Funding

The study was carried out as part of a comprehensive scientific and technical program of the full innovation cycle "Development and implementation of a set of technologies in the fields of exploration and production of minerals, ensuring industrial safety, bioremediation, creating new products of deep processing from coal raw materials while consistently reducing the environmental impact on the environment and risks for the life of the population", approved by the Decree of the Government of the Russian Federation of May 11, 2022 No. 1144-r, with financial support from the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation, Agreement No. 075-15-2022-1201 of September 30, 2022.

Conflict of Interest

None declared.

Review

All articles are peer-reviewed. But the reviewer or the author of the article chose not to publish a review of this article in the public domain. The review can be provided to the competent authorities upon request.

Список литературы / References

1. Gregg S. J. Adsorption, Surface Area and Porosity / S. J. Gregg, K. S. W. Sing — New York: Academic Press, 1982. — 304 p.

2. Карнаухов А. П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов / А. П. Карнаухов — Новосибирск: Наука, 1999. — 470 с.

3. Parfitt G.D. Adsorption from Solution at the Solid/Liquid Interface / G.D. Parfitt, C.H. Rochester — New York: Academic Press Publ., 1983. — 485 p.

4. Когановский А.М. Адсорбция органических веществ из воды / А.М. Когановский, Н.А. Клименко, Т.М. Левченко и др. — Л.: Химия, 1990. — 256 с.

5. Zhu S. Adsorption of Pyridine onto Spent Rundle Oil Shale in Dilute Aqueous Solution / S. Zhu, P.R.F. Bell, P.F. Greenfield // Water Research. — 1988. — 22 (10). — p. 1331-1337.

6. BartonAdsorption from Dilute, Binary Aqueous Solutions S.S. Adsorption from Dilute, Binary Aqueous Solutions // Journal of Colloid and Interface Science. — 1993. — 158 (1). — p. 64-70.

7. Mohan D. Removal of Pyridine from Aqueous Solution Using Low Cost Activated Carbons Derived from Agricultural Waste Materials / D. Mohan, K.P. Singh, S. Sinha, D. Gosh // Carbon. — 2004. — 42 (12-13). — p. 2409-2421. DOI: 10.1016/j.carbon.2004.04.026..

8. Котова Д.Л. Описание изотермы сорбции гидрохлорида пиридоксина на клиноптилоли-товом туфе / Д.Л. Котова, Т.Г. Фам, Т.А. Крысанова, С.Ю. Васильева, Ю.А. Тимченко, Б.Н. Бекетов // Сорбционные и хроматографические процессы. — 2014. — 14(4). — с. 572-577.

9. Boehm H.P. Surface Oxides on Carbon and Their Analysis: A Critical Assessment / H.P. Boehm // Carbon. — 2002. — 40 (2). — p. 145-149. DOI: 10.1016/S0008-6223(01)00165-8.

10. Ebadi A. What is the Correct Form of BET Isotherm for Modeling Liquid Phase Adsorption? / A. Ebadi, J.S. Soltan Mohammadzadeh // Adsorption. — 2009. — 15 (1). — p. 65-73.

11. Belyaeva O. Adsorption of Benzene and Pyridine Vapors by Various Carbon Adsorbents / O. Belyaeva, T. Krasnova // Science Evolution. — 2016. — 1 (1). — p. 3-7.

12. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники / Н.В. Кельцев — Москва: Химия, 1984. — 512 с.

13. Schlucker S. Hydrogen-Bonded Pyridine-Water Complexes Studied by Density Functional Theory and Raman Spectroscopy / S. Schlucker, K. Singh Ranjan, B.P. Asthana, J. Popp, W. Kiefer // Journal of Physical Chemistry A. — 2001. — 105(43). — p. 9983-9989.

14. Pretsch E. Structure Determination of Organic Compounds: Tables of Spectral Data / E. Pretsch, P. Bühlmann, C. Affolter — Berlin: Springer Berlin, 2000. — 421 p.

15. Тарасевич Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы / Б.Н. Тарасевич — Москва: МГУ, 2012. — 55 с.

Список литературы на английском языке / References in English

1. Gregg S. J. Adsorption, Surface Area and Porosity / S. J. Gregg, K. S. W. Sing — New York: Academic Press, 1982. — 304 p.

2. Karnauhov A. P. Adsorbtsija. Tekstura dispersnyh i poristyh materialov [Adsorption. Texture of Dispersed and Porous Materials] / A. P. Karnauhov — Novosibirsk: Nauka, 1999. — 470 p. [in Russian]

3. Parfitt G.D. Adsorption from Solution at the Solid/Liquid Interface / G.D. Parfitt, C.H. Rochester — New York: Academic Press Publ., 1983. — 485 p.

4. Koganovskii A.M. Adsorbtsiya organicheskikh veshchestv iz vodi [Adsorption of Organic Substances from Water] / A.M. Koganovskii, N.A. Klimenko, T.M. Levchenko et al. — L.: Khimiya, 1990. — 256 p. [in Russian]

5. Zhu S. Adsorption of Pyridine onto Spent Rundle Oil Shale in Dilute Aqueous Solution / S. Zhu, P.R.F. Bell, P.F. Greenfield // Water Research. — 1988. — 22 (10). — p. 1331-1337.

6. BartonAdsorption from Dilute, Binary Aqueous Solutions S.S. Adsorption from Dilute, Binary Aqueous Solutions // Journal of Colloid and Interface Science. — 1993. — 158 (1). — p. 64-70.

7. Mohan D. Removal of Pyridine from Aqueous Solution Using Low Cost Activated Carbons Derived from Agricultural Waste Materials / D. Mohan, K.P. Singh, S. Sinha, D. Gosh // Carbon. — 2004. — 42 (12-13). — p. 2409-2421. DOI: 10.1016/j.carbon.2004.04.026..

8. Kotova D.L. Opisanie izotermy sorbtsii gidrohlorida piridoksina na klinoptiloli-tovom tufe [Description of the Isotherm of Sorption of Pyridoxine Hydrochloride on Clinoptilolite Tuff] / D.L. Kotova, T.G. Fam, T.A. Krysanova, S.Ju. Vasil'eva, Ju.A. Timchenko, B.N. Beketov // Sorption and Chromatographic Processes. — 2014. — 14(4). — p. 572-577. [in Russian]

9. Boehm H.P. Surface Oxides on Carbon and Their Analysis: A Critical Assessment / H.P. Boehm // Carbon. — 2002. — 40 (2). — p. 145-149. DOI: 10.1016/S0008-6223(01)00165-8.

10. Ebadi A. What is the Correct Form of BET Isotherm for Modeling Liquid Phase Adsorption? / A. Ebadi, J.S. Soltan Mohammadzadeh // Adsorption. — 2009. — 15 (1). — p. 65-73.

11. Belyaeva O. Adsorption of Benzene and Pyridine Vapors by Various Carbon Adsorbents / O. Belyaeva, T. Krasnova // Science Evolution. — 2016. — 1 (1). — p. 3-7.

12. Kel'tsev N.V. Osnovy adsorbtsionnoj tehniki [Basics of Adsorption Technology] / N.V. Kel'tsev — Moskva: Himija, 1984. — 512 p. [in Russian]

13. Schlucker S. Hydrogen-Bonded Pyridine-Water Complexes Studied by Density Functional Theory and Raman Spectroscopy / S. Schlucker, K. Singh Ranjan, B.P. Asthana, J. Popp, W. Kiefer // Journal of Physical Chemistry A. — 2001. — 105(43). — p. 9983-9989.

14. Pretsch E. Structure Determination of Organic Compounds: Tables of Spectral Data / E. Pretsch, P. Bühlmann, C. Affolter — Berlin: Springer Berlin, 2000. — 421 p.

15. Tarasevich B.N. IK-spektry osnovnyh klassov organicheskih soedinenij. Spravochnye materialy [IR Spectra of the Main Classes of Organic Compounds. Reference materials] / B.N. Tarasevich — Moskva: MGU, 2012. — 55 p. [in Russian]