

**К. І. Веселовська, В. Л. Веселовський\*, О. М. Задерко,  
В. Є. Діюк, О. В. Іщенко** (м. Київ)

\*veselovskyi.v@gmail.com

## **Вплив окиснення та термічної обробки на бромовання активованого вугілля**

*Показано, що в окисненні та бромованні активованого вугілля беруть участь одні й ті самі активні поверхневі центри вуглецевої матриці. Термічна обробка окиснених зразків активованого вугілля частково або повністю відновлює реакційну здатність поверхні шляхом видалення оксигеновмісних функціональних груп. Виявлено, що саме кількість, а не природа видалених груп, визначає приріст реакційної здатності поверхні активованого вугілля. Термічна обробка окиснених зразків активованого вугілля при 800 °С практично повністю відновлює їх реакційну здатність до присаднання броду.*

**Ключові слова:** активоване вугілля, газофазне бромовання, рідкофазне бромовання, модифікування поверхні, окиснення, термічна обробка.

Активоване вугілля (АВ) є матеріалом, що характеризується великою питомою поверхнею та розвиненою пористою структурою. Використання АВ в процесах адсорбції та каталізу потребує цілеспрямованої зміни його хімічних властивостей, які істотно залежать від природи та концентрації поверхневих функціональних груп [1–4]. Ці групи утворюються як під час одержання АВ, так і можуть бути сформовані шляхом хімічного модифікування АВ. На цей час найбільш універсальним методом модифікування АВ є бромовання (галогенування) його поверхні та подальше заміщення броду на різноманітні функціональні групи [5–7]. Такий підхід є ефективним при одержанні різних класів похідних, а саме: амінів, меркаптанів, оксигеновмісних сполук тощо.

Недоліком бромовання, як методу функціоналізації АВ, є невисокі виходи прищепленого броду та суттєве окиснення поверхні АВ. З метою встановлення умов, які забезпечують введення в поверхневий шар АВ максимальної кількості броду, у представленій роботі було досліджено вплив окиснення і термічної обробки (ТО) АВ на його здатність до модифікування.

### **ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА**

Для досліджень було використано вугілля марки СКН (сферичне нітрогеновмісне активоване вугілля), що має питому поверхню  $S_{\text{БЕТ}} = 1100 \text{ м}^2/\text{г}$  та загальний об'єм пор  $V_S = 0,41 \text{ см}^3/\text{г}$ .

Окиснення зразків СКН проводили азотною кислотою відповідної концентрації (5 та 15 % (за масою)) при нагріванні протягом двох годин з подальшим ретельним промиванням великою кількістю дистильованої води до рН промивних вод 5,5 і висушуванням при 120 °С протягом двох годин. Окиснені зразки позначені як СКН(5) та СКН(15).

Термічну обробку проводили при 300, 500 та 800 °С протягом однієї години у потоці аргону, швидкість якого становила 40 см<sup>3</sup>/хв. У результаті терміч-

ної обробки з поверхні зразків АВ було видалено певні типи оксигеновмісних функціональних поверхневих груп АВ.

З метою порівняння ефективності приєднання бромиду було проведено рідкофазне і газофазне бромидування. Бромидуванню піддавали вихідні СКН, окиснені зразки СКН та окиснені зразки СКН, що пройшли ТО.

Рідкофазне бромидування проводили у водному розчині, що містив комплекс  $\text{Br}_2 \cdot \text{KBr}$ , протягом однієї години при кімнатній температурі з подальшим ретельним промиванням розчином оксалату натрію для видалення фізично сорбованого бромиду і дистильованою водою до досягнення негативної реакції на наявність іонів  $\text{Br}^-$  у промивних водах.

Газофазне бромидування проводили парами  $\text{Br}_2$  в потоці аргону в ізотермічних умовах при температурах 300 і 500 °С з гравіметричним контролем проходження реакції. Швидкість потоку Аг (газ носій) становила 40 см<sup>3</sup>/хв, а концентрація бромиду в потоці – 8,7 Торр ( $10^{-3}$  моль/л), що досягли насиченням Аг парами бромиду при нулі градусів за Цельсієм. Наважка АВ складала ~ 50 мг.

Вміст бромиду в зразках, що досліджували, визначали хімічним аналізом – оберненим титруванням за методом Фольгарда [8]. Зразок переводили в розчинну форму спалюванням у розплаві  $\text{NaNO}_3\text{--NaOH}$ . Термодесорбційні дослідження проводили з використанням термогравіметричного аналізу (ТГА) та методу термопрограмованої десорбції з ІЧ-спектрометричною реєстрацією продуктів (ТПДІЧ). Зразок нагрівали в аргоні в температурному інтервалі 30–800 °С зі швидкістю 10 °С/хв. Одночасно з реєстрацією зміни маси за допомогою спектрометра визначали газоподібні продукти десорбції ( $\text{CO}$  та  $\text{CO}_2$ ). Визначення концентрації оксигеновмісних груп, доступних у розчині, проводили методом Бьома [9, 10].

## РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Згідно з отриманими даними ТГА і ТПДІЧ вихідного та окисненого СКН (рис. 1), видно, що окиснення спричинює істотну втрату маси в дослідженому температурному інтервалі. Суттєво збільшується виділення  $\text{CO}_2$  та  $\text{CO}$ , що вказує на формування різних типів функціональних поверхневих груп при окисненні СКН.

Титрування за методом Бьома також показало, що окиснення СКН незалежно від концентрації  $\text{HNO}_3$  приводить до формування усіх типів груп (табл. 1). Зі збільшенням концентрації  $\text{HNO}_3$  зростає і концентрація всіх типів функціональних груп, причому на поверхні вугілля фенольні групи наявні у найбільшій кількості, карбоксильні – у дещо меншій, а ангідридні та лактонні – у найменшій. Слід відзначити, що концентрація карбоксильних груп при окисненні зростає до 3 разів, фенольних – до 2 разів, а ангідридні та лактонні групи з'являються у кількостях до 0,18 ммоль/г.

Рідкофазне бромидування СКН, СКН(5) та СКН(15) показало, що приєднання бромиду до окисненої поверхні є незначним (табл. 2). Обробка навіть розведеним розчином  $\text{HNO}_3$  (5 % (за масою)) призводить до практично повної втрати здатності поверхні СКН до приєднання бромиду, що пов'язано з окисненням активних центрів.

Термічну обробку СКН(5) та СКН(15) було проведено згідно з температурними інтервалами розкладання різних типів оксигеновмісних функціональних груп. Карбоксильні групи, які є найменш стійкими на поверхні АВ, розкладаються з виділенням  $\text{CO}_2$  в температурному інтервалі 150–400 °С

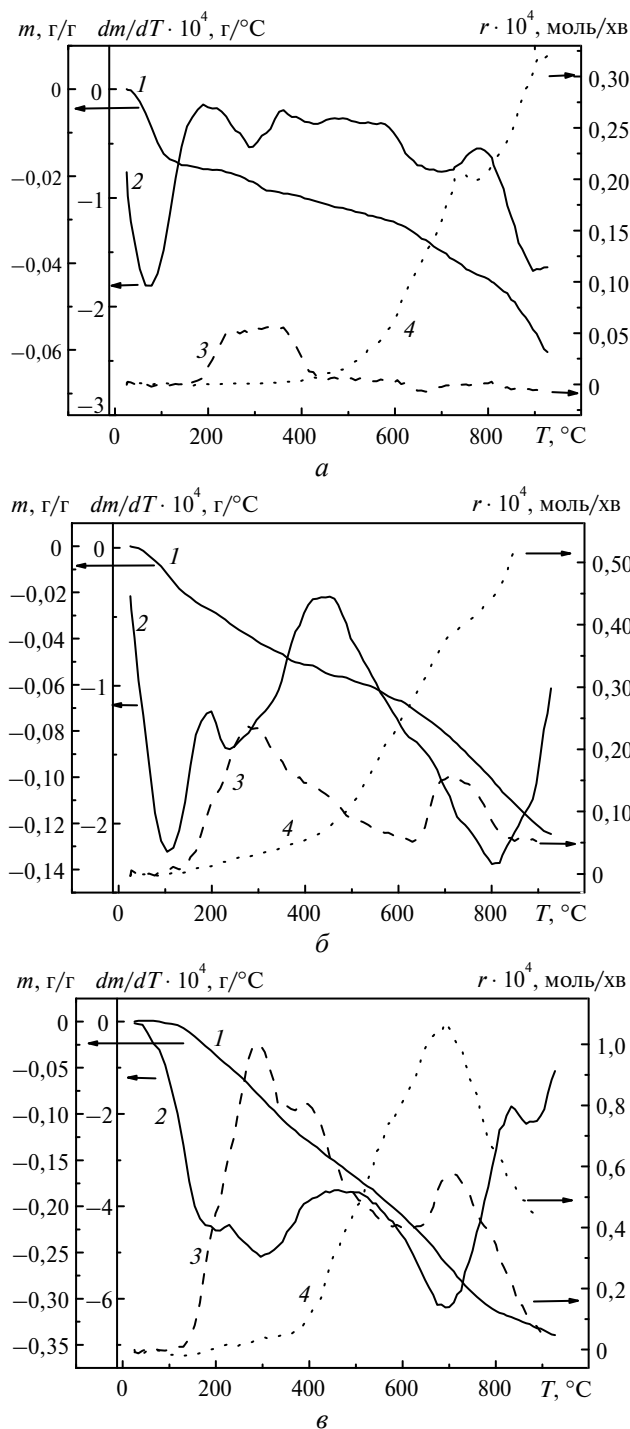


Рис. 1. Температурні залежності зміни маси в інтегральній (1) і диференціальній формах (2) та швидкості виділення CO<sub>2</sub> (3) і CO (4) для зразків СКН (а), СКН(5) (б), СКН(15) (в).

(див. рис. 1) з максимумом розкладання при  $T_{\text{макс}} = 250\text{--}300$  °С. Ангідридні і лактонні групи більш стійкі і розкладаються з виділенням суміші CO<sub>2</sub> та CO в температурному інтервалі 400–700 °С з  $T_{\text{макс}} = 500\text{--}550$  °С. Фенольні групи, які є найбільш стійкими поверхневими групами АВ кислотної природи, розк-

ладаються з виділенням СО за температур вищих за 600 °С. Враховуючи вищенаведені дані, для дослідження впливу термічної обробки було обрано три температури, за яких відбувається десорбція відповідних типів функціональних груп: 300, 500 та 800 °С. Результати бромовання окиснених зразків СКН, що пройшли ТО за різних температур, наведено у табл. 2. З наведених даних очевидно, що зі збільшенням температури ТО реакційна здатність поверхні АВ щодо приєднання броду зростає. Термічна обробка при 300 °С і видалення карбоксильних груп приводить до регенерації 0,22–0,25 ммоль/г активних центрів, що складає більше половини центрів вихідного СКН. Найвища (800 °С) температура ТО і видалення карбоксильних, ангідридних, лактонних та фенольних груп сприяє практично повному відновленню реакційної здатності поверхні СКН щодо бромовання. Ці закономірності для СКН(15) є ще більш очевидними, що вказує на можливість відновлення активності і у випадку сильного окиснення поверхні АВ. Слід відмітити, що така закономірність підтверджує припущення про регенерацію активних центрів СКН в результаті термодесорбції поверхневих функціональних груп. Так, більший ефект приросту кількості прищепленого броду для зразків СКН(15) порівняно з СКН(5) пов'язаний з більшою кількістю оксигеновмісних груп (див. табл. 1), які десорбуються при термообробці.

**Таблиця 1. Концентрація оксигеновмісних груп на поверхні зразків СКН, що визначена за методом Бьома**

Зразок	Концентрація оксигеновмісних груп, ммоль/г			
	Карбоксильні	Ангідридні і лактонні	Фенольні	Загальна концентрація груп
СКН	0,12	~ 0	0,49	0,61
СКН(5)	0,34	0,16	0,87	1,37
СКН(15)	0,38	0,18	1,04	1,60

**Таблиця 2. Вміст броду в зразках, які одержано в результаті термічної обробки СКН і подальшого рідкофазного або газофазного бромовання**

Зразок	Вміст броду, ммоль/г при температурі ТО, °С					
	25	300	500	800	300	500
	Рідкофазне бромовання				Газофазне бромовання	
СКН	0,41	0,42	0,42	0,45	2,33	2,26
СКН(5)	0,07	0,22	0,24	0,38	1,55	1,75
СКН(15)	0	0,25	0,29	0,43	1,30	1,49

Згідно з даними, які одержано методом Бьома (див. табл. 1), було оцінено вплив природи функціональних груп на регенерацію активних центрів АВ. Так, на рис. 2 наведено залежності між кількістю видалених функціональних оксигеновмісних груп в результаті термообробки та збільшенням концентрації прищепленого броду для СКН(5) та СКН(15). Ці залежності є лінійними, що не тільки підтверджує регенерацію активних центрів при десорбції функціональних оксигеновмісних груп, а й доводить відсутність впливу природи груп на збільшення кількості активних центрів. Таким чи-

ном, термічна обробка дозволяє регенерувати активні центри на поверхні зразків СКН, які були попередньо окиснені. Підбір температури термообробки повинен здійснюватися у відповідності лише до концентрації оксигеновмісних груп, що будуть десорбуватися за обраних умов.

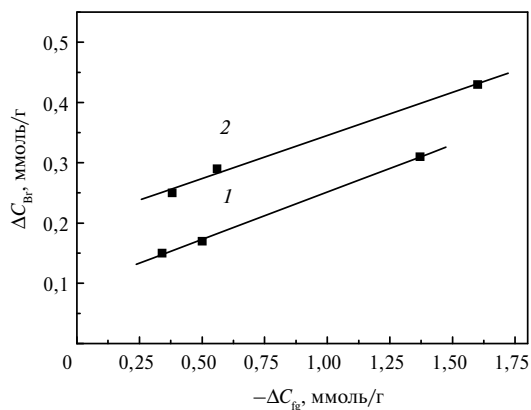


Рис. 2. Кореляційні залежності між кількістю видалених функціональних оксигеновмісних груп і збільшенням концентрації прищепленого бромиду для СКН(5) ( $R = 0,998$ ) (1) і СКН(15) ( $R = 0,988$ ) (2).

навання меншої кількості бромиду – 10–14 % (за масою) (1,30–1,75 ммоль/г). Кількість прищепленого бромиду збільшується зі збільшенням температури бромування, що пов'язано з регенерацією більшої кількості центрів при збільшенні температури бромування. Незважаючи на температуру бромування, кількість прищепленого бромиду є більшою у випадку СКН(5), аніж у випадку СКН(15), що пов'язано з формуванням більшої кількості фенольних груп і дезактивацією більшої кількості центрів СКН при окисненні 15 % (за масою) розчином  $HNO_3$ .

На рис. 3 наведено кінетичні залежності газофазного бромування СКН, СКН(5) та СКН(15) в ізотермічних умовах при температурах 300 і 500 °С. Максимальні кількості прищепленого бромиду при газофазному бромуванні СКН наведено у табл. 2. Слід відзначити, що найбільша кількість приєднаного бромиду спостерігається для вихідного СКН: 18,4 та 18,1 % (за масою) (2,33 та 2,26 ммоль/г) при температурах 300 і 500 °С відповідно. Газофазне бромування СКН(5) та СКН(15) приводить до приєднання

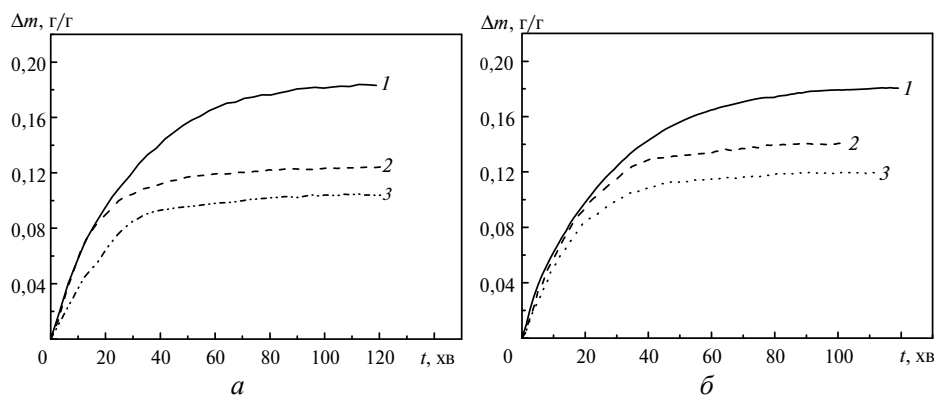


Рис. 3. Кінетичні криві газофазного бромування вихідного СКН (1) і окиснених зразків СКН(5) (2), СКН(15) (3) при 300 (а) і 500 (б) °С.

## ВИСНОВКИ

Встановлено, що в окисненні та бромуванні СКН беруть участь одні й ті самі активні центри поверхні. Термічна обробка окиснених СКН може частково або повністю відновити його реакційну здатність внаслідок видалення

оксигеновмісних функціональних груп. Реакційна здатність СКН щодо приєднання бромів практично повністю відновлюється внаслідок термічної обробки окиснених зразків при 800 °С. Приріст реакційної здатності поверхні СКН визначається кількістю видалених оксигеновмісних функціональних груп, але не їх природою.

*Показано, что в окислении и бромировании активированного угля участвуют одни и те же активные поверхностные центры. Термическая обработка окисленных образцов активированного угля восстанавливает реакционную способность поверхности путем удаления оксигеносодержащих функциональных групп. Выявлено, что именно количество, а не природа удаленных групп определяет увеличение реакционной способности. Термическая обработка окисленных образцов активированного угля при 800 °С практически полностью восстанавливает ее реакционную способность к присоединению брома.*

**Ключевые слова:** активированный уголь, газофазное бромирование, жидкофазное бромирование, модификация поверхности, окисление, термическая обработка.

*It is shown that the same active surface sites participate in the oxidation and bromination of activated carbons. The thermal treatment of the oxidized activated carbons partially or totally restores the surface reaction ability by removing oxygen-contained functional groups. It is found out that just an amount, but not a nature of the removed groups determines the increase of the surface reaction ability. The thermal treatment of the oxidized activated carbons at 800 °C almost totally restores the reaction ability to graft bromine.*

**Keywords:** activated carbons, gas-phase bromination, liquid-phase bromination, surface modification, oxidation, thermal treatment.

1. Saha B., Tai M. H., Streat M. Study of activated carbon after oxidation and subsequent treatment characterization // Process Saf. Environ. Protection. – 2001. – **79**, N 4. – P. 211–217.
2. Stavropoulos G. G., Samaras P., Sakellariopoulos G. P. Effect of activated carbons modification on porosity, surface structure and phenol adsorption // J. Hazardous Mater. – 2008. – **151**, N 2–3. – P. 414–421.
3. Xianglan Zh., Shengfu D., Qiong L. et al. Surface functional groups and redox property of modified activated carbons // Mining Sci. Technol. (China). – 2011. – **21**, N 2. – P. 181–184.
4. Ledesma B., Román S., Álvarez-Murillo A. et al. Cyclic adsorption/thermal regeneration of activated carbons // J. Anal. Appl. Pyrol. – 2014. – **106**. – P. 112–117.
5. Klimenko I. V., Zhuravleva T. S., Geskin V. M., Jawhary T. Study of the bromination of pitch-based carbon fibres // Mater. Chem. Phys. – 1998. – **56**. – P. 14–20.
6. Barpanda P., Fanchini G., Amatucci G. G. Structure, surface morphology and electrochemical properties of brominated activated carbons // Carbon. – 2011. – **49**, N 7. – P. 2538–2548.
7. Hanelt S., Friedrich J. F., Orts-Gil G., Meyer-Plath A. Study of Lewis acid catalyzed chemical bromination and bromoalkylation of multi-walled carbon nanotubes // Ibid. – 2012. – **50**, N 3. – P. 1373–1385.
8. Алексеевский Е. В., Гольц Р. К., Мусакин А. П. Количественный анализ. – Л.: Госхимиздат, 1955. – 631 с.
9. Goertzen S. L., Thériault K. D., Oickle A. M. et al. Standardization of the Boehm titration. Part I. CO<sub>2</sub> expulsion and endpoint determination // Carbon. – 2010. – **48**, N 4. – P. 1252–1261.
10. Oickle A. M., Goertzen S. L., Hopper K. R. et al. Standardization of the Boehm titration: Part II. Method of agitation, effect of filtering and dilute titrant // Ibid. – 2010. – **48**, N 12. – P. 3313–3322.

Київський національний ун-т  
ім. Тараса Шевченка

Надійшла 20.03.14