

11;12

Сравнение сорбционной способности активированного угля, сажи и фуллеренов на примере хлорорганических соединений

© В.И. Березкин, И.В. Викторовский, Л.В. Голубев,
В.Н. Петрова, Л.О. Хорошко

Научно-исследовательский центр экологической безопасности РАН,
С.-Петербург
E-mail: vibii5@mail.infostar.ru
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург
E-mail: Golubeviv@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 3 мая 2002 г.

Представлены первые экспериментальные результаты по исследованию сорбционных свойств фуллеренов. Как физические адсорбенты органических примесей в воде фуллерены оказываются на порядок более эффективными, чем активные угли.

Углеродные сорбенты в виде активных (активированных) углей широко используются в различных отраслях. Другим представителем дисперсного углерода, который также применяется в промышленных масштабах, является сажа. В качестве сорбента она исследована в значительно меньшей мере и для этих целей обычно не используется. Наконец, фуллерены, изучение которых в последнее десятилетие развивается достаточно интенсивно, по своим сорбционным свойствам остаются по сей день практически неисследованными.

В настоящей работе на примере хлорорганических соединений исследуется и сравнивается сорбирующее действие активного угля, сажи и фуллеренов.

Использовались образцы природной речной воды и стоков фармацевтического предприятия. В качестве сорбентов были выбраны: (i) гранулированный активный уголь промышленного производства марки БАУ-А, предназначенный для адсорбции органических примесей из водных растворов; (ii) сажа, полученная электродуговым методом, содержащая ~ 5% фуллеренов при соотношении $C_{60}/C_{70} = 5.5:1$; (iii) та

же сажа после экстракции фуллеренов ксилолом; (iv) размолотый фуллереновый экстракт, выделенный из этой сажи. Так как удельная поверхность сорбентов была неизвестна, то для количественного определения использовалось их массовое содержание.

В равные порции воды (500 ml) добавляли навески активного угля (0.5 g), фуллереновой сажи (0.5 g), сажи без фуллеренов (0.475 g) и фуллеренов (0.025 g). Через две недели воду фильтровали и экстрагировали метиленхлоридом. Экстракт исследовали на хромато-масс-спектрометре QP-5000 фирмы „Shimadzu“ в диапазоне масс от 33 до 450 и времен выхода 8–65 min. В качестве внутреннего стандарта, т.е. известной точки отсчета, использовался декан.

На рис. 1 в координатах „интенсивность от времени выхода (минуты)“ представлены хроматограммы природной воды, исходной (a) и обработанной фуллереновой сажой (b). Хорошо видно, что в данном образце воды сажевый сорбент производит эффективную очистку практически от всех примесей, принадлежащих к различным классам органических соединений. Пики с временами выхода 8.2, 8.7, 8.8, 10.5, 11.2, 14.0, 20.0 min, как оказалось, принадлежат примесям CH_2Cl_2 . Пик с временем выхода 13.0 min принадлежит введенному декану.

Для количественной оценки эффективности очистки воды указанными сорбентами были использованы промышленные сточные воды. Общая исходная хроматограмма показана на рис. 2. Наблюдалось около 150 пиков, принадлежавших различным алифатическим, циклическим и ароматическим соединениям. Для анализа мы ограничились участком с временами выхода 22–40 min, показанным на рис. 3, a. Здесь общая концентрация примесей составила величину $222.5 \mu\text{g/l}$, в том числе хлорсодержащих соединений $215.5 \mu\text{g/l}$. Эти вещества были выбраны для дальнейшего анализа. Действие сорбентов проиллюстрировано рис. 3, b на примере фуллеренов. Остаточные концентрации хлорорганических примесей в воде после ее обработки оказались равными: i — 15.0, ii — 42.0, iii — 35.5, iv — $32.5 \mu\text{g/l}$.

В результате проделанных экспериментов получено, что все использованные вещества являются эффективными сорбентами, и их действие на качественном уровне подобно. В частности, все они крайне слабо адсорбируют полярные молекулы. Сорбционные свойства фуллеренов, как оказалось, можно соотнести с известными особенностями их растворимости [1], что не является удивительным, так как в обоих случаях должны действовать одни и те же силы межмолекулярных

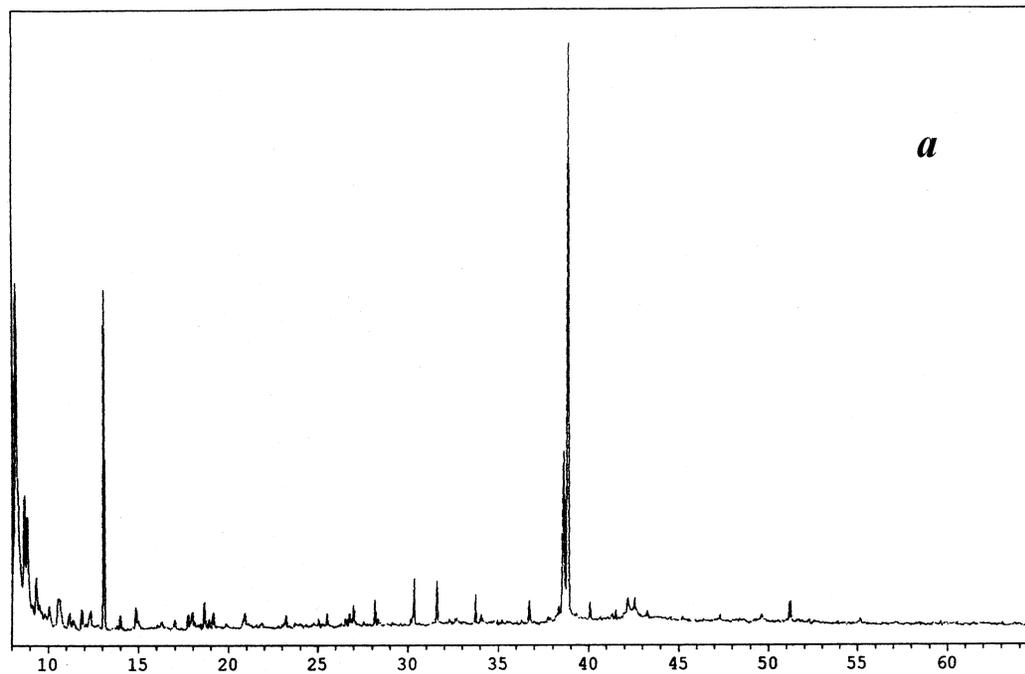


Рис. 1. Полные хроматограммы проб природной речной воды: *a* — исходный образец; *b* — тот же образец после обработки фуллереновой сажой. Пики с временами выхода 8,2, 8,7, 8,8, 10,5, 11,2, 14,0, 20,0 min принадлежат примесям CH_2Cl_2 , пики с временем выхода 13,0 min принадлежат введенному декану, пики с временами выхода 38,6 и 38,9 min принадлежат пальмитиновой кислоте и дибутиловому эфиру фталевой кислоты.

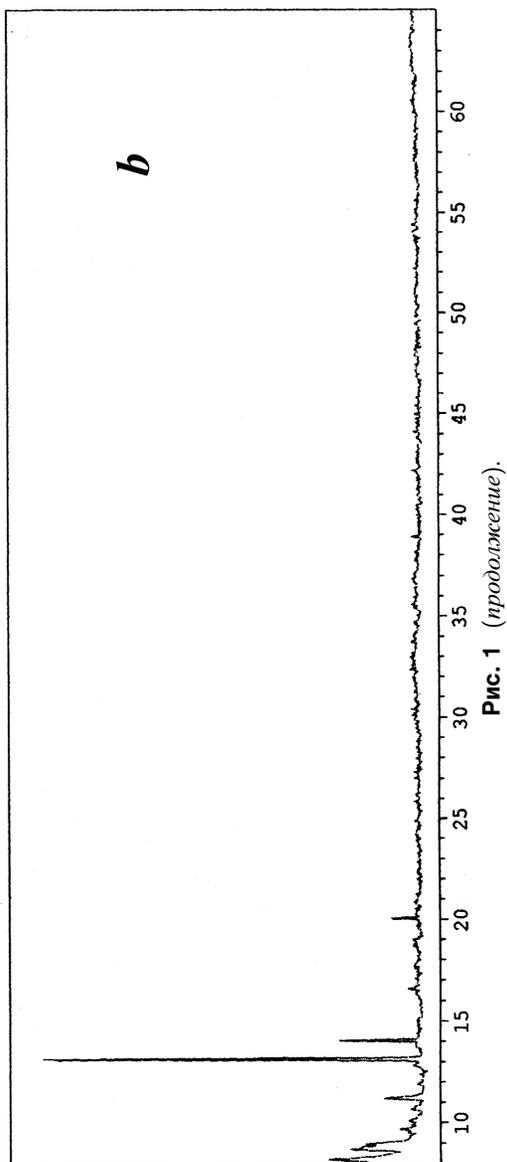


Рис. 1 (продолжение).

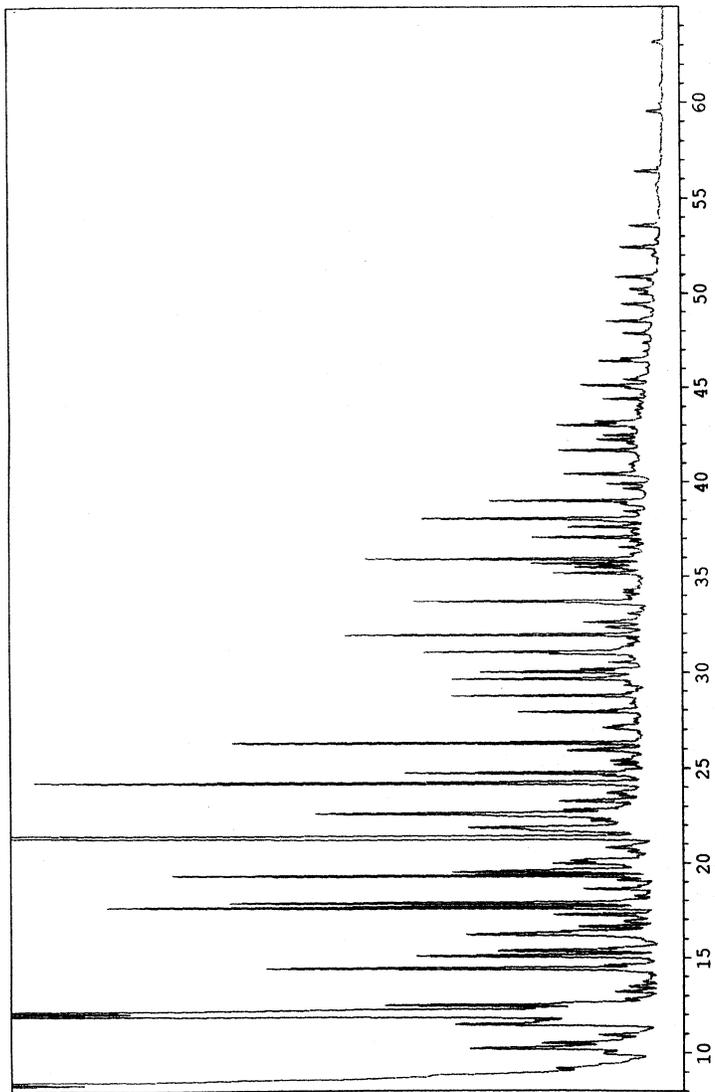


Рис. 2. Полная хроматограмма исходного образца сточной воды фармацевтического предприятия.

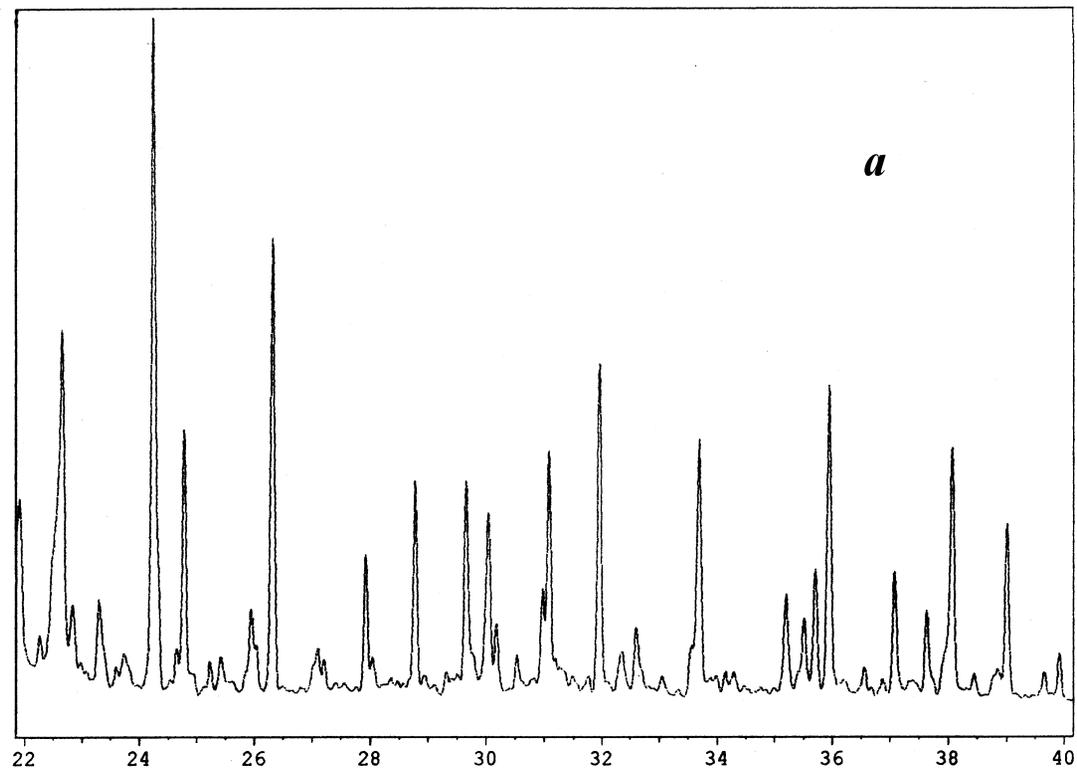


Рис. 3. Участки хроматограмм образцов сточной воды фармацевтического предприятия, соответствующие органическим соединениям с временами выхода от 22 до 40 min: *a* — хроматограмма исходного образца сточной воды; *b* — одна из типичных хроматограмм того же образца после обработки фуллеренами.

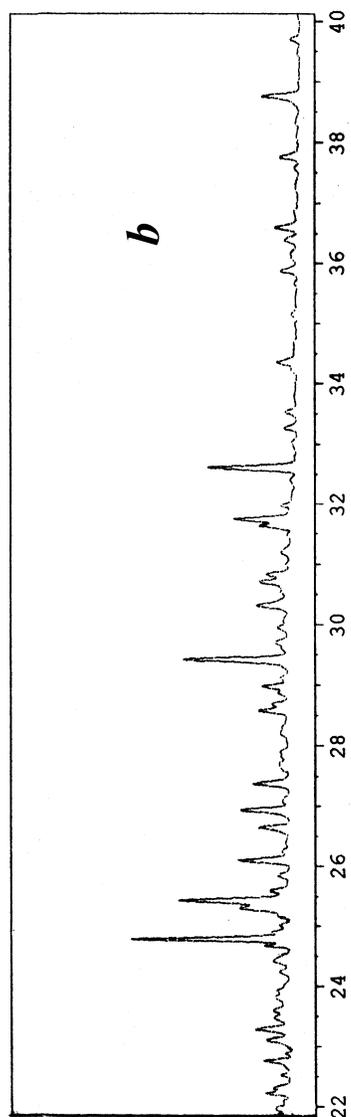


Рис. 3 (продолжение).

взаимодействий. Фуллерены, а также сажа и активный уголь в сточной воде практически не сорбировали алканы, кислоты, эфиры и некоторые другие примеси. В количественном выражении уголь является несколько более эффективным сорбентом, чем сажа. Обращают на себя внимание два момента. Первый — действие компонентов, составляющих сажевый материал (собственно сажа и фуллерены), явно не аддитивно. Второй — как самостоятельный сорбент, фуллерены оказываются на порядок более эффективными, чем активный уголь, если учесть их массовое содержание в соответствующих экспериментах.

В фуллереновой саже фуллерены связаны сажевыми частицами и агрегатами, и в водной среде их диссоциации не происходит. Поэтому фуллерены не проявляются в данном случае как индивидуальный сорбент, и аддитивного действия компонентов сажи не наблюдается.

Эффективность сорбентов определяется эффективностью механизмов сорбции и величиной удельной поверхности. Основной механизм сорбции, реализующийся в физических адсорбентах, — это образование связей ван-дер-ваальсового типа на границе фаз (твердое тело — жидкость или газ) между частицами (атомами, молекулами или их агрегатами) адсорбента и адсорбтива, т.е. адсорбируемого вещества.

Основными структурными единицами сажевого материала и углей являются рыхлые графитоподобные нанокристаллиты в виде дефектных и искаженных пачек гексагональных углеродных сеток [2–4] протяженностью 2–3 нм и более и толщиной 1.0–1.7 нм при расстояниях между слоями 0.34–0.37 нм. Основная разница между данными материалами заключается в характере укладки кристаллитов. В связи с этим можно, по-видимому, считать, что механизмы сорбции сажи и углей в общих чертах имеют одинаковую природу. Так как активные угли и сажа имеют сравнимую по величине удельную поверхность (обычно десятки и сотни m^2/g [2,5]), то их эффективности как сорбентов не должны сильно отличаться, что и наблюдалось в наших экспериментах.

Действие фуллеренов можно связать как с большей удельной поверхностью, так и с более продуктивной сорбцией. Оценка удельной поверхности C_{60} дает величину $1.34 \cdot 10^3 \text{ m}^2/\text{g}$. Так как в наших экспериментах фуллерены представляли собой не отдельные молекулы, а микрокристаллиты, то реальная удельная поверхность была существенно меньше. Для микрокристаллитов C_{60} с количеством молекул, например, 10^6 и 10^9 данную величину можно примерно оценить как 50 и $5 \text{ m}^2/\text{g}$.

Что касается механизмов сорбции фуллеренов, то здесь может быть в основном две возможности. Первая — это физическая адсорбция. Вторая — разрыв двойных углерод-углеродных связей в молекуле фуллерена и хемосорбция. Энергия двойной C=C связи равна 615 kJ/mol [6], поэтому такой путь представляется маловероятным, так как в наших экспериментах процесс сорбции осуществлялся при комнатной температуре.

Физические адсорбционные силы притяжения, как хорошо известно, подразделяются на электростатические и дисперсионные. Первые связаны с наличием у молекул электрических диполей (полярные молекулы), квадрупольей или вообще мультиполей, причем как постоянных, так и наведенных. Поэтому электростатические межмолекулярные взаимодействия подразделяют соответственно на ориентационные и индукционные. Индукционные силы действуют в том случае, когда хотя бы одна из молекул (адсорбента или адсорбтива) полярна.

Чрезвычайно низкая растворимость фуллеренов в полярных растворителях указывает на несущественную роль диполь-дипольных взаимодействий, что естественно в силу симметрии молекул фуллеренов и отсутствия у них дипольного момента. Диполь-индуцированные взаимодействия также не должны играть заметной роли, что подтверждается следующими обстоятельствами. При возрастании дипольных моментов молекул в ряду фтор- (дипольный момент равен 1.57 D), хлор- (1.69 D), бром- (1.70 D) и нитробензол (4.22 D) [7], где $1 \text{ D} = 3.34 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{Kl} \cdot \text{m}$, растворимость C_{60} в этих веществах изменяется соответственно как 0.59, 7.00, 3.30 и 0.80 mg/ml [1], не коррелируя с величиной дипольного момента растворителя.

Существует предположение, что довольно высокая растворимость фуллеренов в ароматических веществах может быть обусловлена магнитным взаимодействием замкнутых кольцевых электронных токов в гексагонах фуллеренов и растворителей [8]. С другой стороны, как фуллерены, так и подавляющее большинство органических молекул, включая ароматические, не имеют постоянного магнитного момента, т.е. эти вещества диамагнитны. Поэтому для реализации магнитодипольного механизма взаимодействий нет оснований.

Некоторые ароматические молекулы (бензол, нафталин, антрацен) обладают значительным квадрупольным моментом [9]. В фуллеренах связи между атомами углерода не равноценны. Поэтому имеет место локальная анизотропия в распределении заряда, и фуллереновые фраг-

менты также могут обладать квадрупольными электрическими моментами. Полный квадрупольный момент молекулы фуллерена, разумеется, равен нулю. При температурах выше температуры фазового перехода при 249–260 К имеет место вращение молекул C_{60} в решетке. Поэтому фиксированные квадрупольные взаимодействия в данных условиях отсутствуют.

Таким образом, при достаточно высоких температурах для фуллеренов следует отдать предпочтение адсорбционному механизму с превалированием дисперсионных сил взаимодействия. Эти силы являются универсальными и не связаны с наличием стационарных электрических или магнитных моментов. Они действуют между атомами и молекулами любой природы независимо от их строения и реализуются, как хорошо известно, вследствие синхронизации мгновенных диполей, возникающих у взаимодействующих частиц.

В [10] энергия связи двух C_{60} оценена как 2200–2900 К (0.19–0.25 eV). Теплота растворения фуллеренов, вычисленная для бензола, толуола, CS_2 примерно равна 10 kJ/mol (0.104 eV) [8]. Энергия когезии C_{60} в кристаллической решетке, вычисленная в расчете на одну молекулу и с учетом 12 ближайших соседних молекул C_{60} , равна 1.6 eV [11]. Экспериментально измеренная энергия сублимации C_{60} при температуре 400°C равна 40 kcal/mole (1.74 eV) [12]. Наша оценка энергии адсорбционного взаимодействия молекулы C_{60} с отдельным ароматическим кольцом в виде молекулы бензола, вычисленная с помощью потенциала Леннарда–Джонса для атомов углерода, дает величину 0.123 eV, что находится в хорошем соответствии с известными для фуллеренов данными. С другой стороны, характеристическая энергия адсорбции активных углей по отношению к стандартному пару (бензолу) имеет значения 10–15 kJ/mole [13].

Если предположить, что энергии адсорбции активных углей и фуллеренов имеют один и тот же порядок величины, то для объяснения более продуктивного действия фуллеренов следует учесть иные факторы.

Молекулы фуллеренов взаимодействуют со своим окружением независимо от ориентации, в отличие от молекул плоской или протяженной формы. Иными словами, если молекулы адсорбента и адсорбтива наиболее эффективно взаимодействуют только при определенном взаимном расположении, то в случае сферического фуллерена молекула адсорбтива найдет любую ориентацию его поверхности по отношению к себе, включая нужную, подойдя достаточно близко к молекуле данного

адсорбента. Кроме того, в фуллереновых углеродных кольцах дефекты отсутствуют, а кольца угля и сажи характеризуются сильной дефектностью. Это может влиять на эффективность возникновения мгновенных электрических моментов и величину адсорбционного силового поля на границе фаз.

Работа выполнена в рамках ГНТП „Управляемый синтез фуллеренов и других атомных кластеров“.

Авторы благодарят А.Я. Вуля за предложение темы данной работы и полезные обсуждения.

Список литературы

- [1] *Ruoff R.S., Tse D.S., Malhorta R. et al.* // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. N 13. P. 3379–3383.
- [2] *Фенелонов В.Б.* Пористый углерод. Новосибирск, 1995. 518 с.
- [3] *Berezkin V.I.* // Phys. Stat. Sol. (b). 2001. V. 226. N 2. P. 271–284.
- [4] *Кшле Х., Бадер Э.* Активные угли и их промышленное применение. Л., 1984. 216 с.
- [5] *Производство и свойства углеродных саж* / Под ред. Суровикина В.Ф. Омск, 1972. 407 с.
- [6] *Поллинг Л.* Общая химия. М., 1974. 846 с.
- [7] *Рабинович В.А., Хавин З.Я.* Краткий химический справочник. Л., 1977. 376 с.
- [8] *Безмельницын В.Н., Елецкий А.В., Окунь М.В.* // УФН. 1998. Т. 168. № 11. С. 1195–1220.
- [9] *Cheng A., Klein M.L.* // Phys. Rev. B. 1992. V. 45. N 4. P. 1889–1895.
- [10] *Cheng A., Klein M.L.* // J. Phys. Chem. 1991. V. 95. N 18. P. 6750–6751.
- [11] *Saito S., Oshiyama A.* // Phys. Rev. Lett. 1991. V. 66. N 20. P. 2637–2640.
- [12] *Chen H.S., Kortan A.R., Haddon R.C. et al.* // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. N 3. P. 1016–1018.
- [13] *Угли активные.* Каталог. Составители: Глушаков С.Л., Коноплева В.В., Любченко Н.Г. Черкассы, 1990. 25 с.