



УДК 541.183.183.7

Кислотно-основные и комплексообразующие свойства поверхности различных типов аминированных углей

Шаров А.В., Бикмухаметова Р.Р., Филистеев О.В.

ФГБОУ ВПО «Курганский государственный университет», Курган

Поступила в редакцию 9.02.2015 г.

Синтезированы углеродные сорбенты, содержащие на поверхности карбоксильные и аминоксильные группы. Методом рК-спектроскопии определены их кажущиеся константы ионизации. Исследована сорбция ионов железа (III), меди (II), марганца (II), кадмия (II). Определены стехиометрический состав и кажущиеся константы устойчивости образующихся поверхностных комплексов. Установлено повышение сорбционной емкости в сравнении с окисленным активированным углем по отношению к ионам марганца и кадмия при pH меньше 5.

Ключевые слова: активированный уголь, константа ионизации, рК-спектр, константа устойчивости, модель химических реакций

Acid-base and complexation properties of surface of the aminated carbons various types

Sharov A.V., Bikmukhametova R. R., Filisteev O.V.

Kurgan State University, Kurgan

The purposes of this investigation – are synthesis of the carbon sorbents, containing connected with each other amino and carboxyl groups, study of their protolytic properties and complexation. The synthesis was carried out using sorbents surface build on the pre-aminated carbon «БАУ-А». The structure, the acid-base properties and the complexation were investigated by IR spectroscopy, Boehm titration, potentiometric titration and sorption experiments. The sorption relations was processed using known models.

The centers with pK_a value of 3 and 4 was found on the investigated sorbents surface. This indicates the presence of amino- and carboxyl groups associated with each other in α -position. The surface complexes of the 1: 1 and 1: 2 detected when studying the copper (II), iron (III), cadmium (II) and manganese (II) sorption. Conditional complexation constants of the investigated carbons with the manganese and the cadmium ions is higher than that of the unmodified activated carbon. This enables us to apply these sorbents for the metals extraction from solutions with low pH.

Keywords: activated carbon, the ionization constant, рК-spectrum, stability constant, the model of chemical reactions.

Введение

Химическое модифицирование углеродных сорбентов широко применяют для увеличения их сродства к компонентам водных растворов. Одним из наиболее распространенных методов модифицирования является окисление поверхности азотной кислотой, пероксидом водорода, персульфатом аммония и другими

веществами-окислителями. Этот метод позволяет увеличить количество кислородсодержащих групп и повысить сорбционную активность по отношению к ионам металлов [1,2].

Известно, что окисленные угли взаимодействуют с ионами металлов по ионообменному механизму [2], что ведет к уменьшению сорбции при низких pH. Сорбционную активность по отношению к таким ионам, как марганец и кадмий возможно повысить, введя в структуру поверхности более сильные комплексообразователи, чем карбоксильные, лактонные и фенольные группы. Одним из вариантов является использование карбоксильных групп, связанных в α -положении с аминными. Такие структуры можно создать путем карбоксилирования аминированных углей. В данной работе нами исследованы протолитические и комплексообразующие свойства различных типов аминированных углей с введенными на поверхность карбоксильными группами.

Эксперимент

Для синтеза модифицированных сорбентов использовали промышленный уголь марки БАУ-А ($S_{уд} = 780 \text{ м}^2/\text{г}$). Активацию угля осуществляли окислением в 70% азотной кислоте с последующей отмывкой до нейтральной реакции и сушкой при 105 °С. Полученный сорбент обозначили как АУ. Амнирование углей осуществляли в токе сухого аммиака при температуре 400°С в течение 2 часов. Амнированный уголь обозначили АУ-*N*. Для получения аминокарбоксилированных углей использовали два способа. По первому амнированные сорбенты кипятили с обратным холодильником в спиртовом растворе хлорацетата натрия в присутствии этилата натрия в течение 4-х часов. Привитые ацетат-ионы гидролизовали в соляной кислоте с последующей отмывкой. Образец обозначили АУ-*N1*. Второй тип сорбента получали обработкой АУ-*N* в несколько стадий. Образец обрабатывали дихлорэтаном при 40°С в среде безводного толуола. Полученный сорбент выдерживали в растворе аминокислоты в водно-диоксановой смеси (1:5) в присутствии карбоната калия (pH=9). Последний этап – кипячение в спиртовом растворе хлорацетата натрия в присутствии этилата натрия с последующим выдерживанием в соляной кислоте. Образец обозначили АУ-*N2*.

Титрование по методу Бозма осуществляли выдерживанием навесок массой 0.2 г в 0.05 М растворах гидрокарбоната, карбоната, гидроксида натрия и соляной кислоты в течение суток с последующим титрованием растворов соляной кислотой и гидроксидом натрия с соответствующими индикаторами.

Инфракрасные спектры регистрировали на Фурье-спектрометре «ФСМ 1201» в интервале 4000 – 400 см^{-1} с разрешением 2 см^{-1} . Образцы прессовались в таблетки с бромидом калия. Расшифровка спектров проводилась с применением источников [3,4].

Кривые потенциометрического титрования суспензий регистрировали в термостатированной ячейке при 298 К в среде 0.10 М хлорида калия. Для регистрации pH измеряли разность потенциалов между стеклянным электродом и насыщенным хлорсеребряным электродом на иономере «Эксперт 001». Перед титрованием образцы аминированных углей переводили в кислую форму выдерживанием в 2 М соляной кислоте с последующей отмывкой. Титрант – 0.05 М раствор гидроксида калия, очищенный от карбонатов.

Зависимость адсорбции ионов Cu^{2+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{3+} от pH получали в статическом режиме методом отдельных навесок. Ионную силу 0.10 получали

введением раствора KCl. pH задавали введением соляной кислоты или гидроксида натрия. Остаточную концентрацию ионов металлов определяли атомно-абсорбционным методом на спектрометре «КВАНТ 2А».

Достоверность аппроксимации экспериментальных кривых при численной обработке определялась параметром (1):

$$s_0^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (Y_i - y_i)^2}{n-1} \quad (1)$$

Y_i – расчетная величина, y_i – экспериментальная величина

Обсуждение результатов

Результаты определения количества функциональных групп по методу Бозма представлены в табл. 1. На аминированном угле отмечается существенное снижение концентрации карбоксильных групп. Это связано с образованием амидов. Учитывая, что по известным данным большая часть первичных аминогрупп образуется из гидроксильных [1], приближенно их концентрация равна 0.3 ммоль/г (разность содержаний гидроксильных групп до и после аминирования). Увеличение содержания карбоксильных групп на 0.2 ммоль/г в образце *AУ-N1* и на 0.27 ммоль/г в *AУ-N2* по сравнению с *AУ-N* указывает на внедрение карбоксильных групп в образец. Скорее всего, не все аминогруппы взаимодействуют с монохлорацетатом натрия, либо не во всех аминогруппах происходит замещение обоих атомов водорода на остаток уксусной кислоты. Некоторое уменьшение концентрации основных групп можно объяснить невозможностью протонировать аминный азот *AУ-N1* и *AУ-N2* 0.05 М раствором соляной кислоты. Так, полностью протонированная форма иминодиуксусной кислоты в растворе преобладает при pH меньше 0.4 [5].

Таблица 1. Результаты титрования по методу Бозма (средний доверительный интервал – 0.06)

	Содержание функциональных групп, ммоль/г			
	Карбоксильные	Лактонные	Гидроксильные	Основные
<i>AУ</i>	0.57	0.67	0.49	0.16
<i>AУ-N</i>	0.07	0.20	0.20	0.63
<i>AУ-N1</i>	0.27	0.18	0.20	0.48
<i>AУ-N2</i>	0.34	0.21	0.23	0.50

На инфракрасных спектрах образцов (рис. 1) присутствуют полосы колебаний 1710 см^{-1} , относящиеся к карбонилам карбоксильных групп, 1530 см^{-1} , принадлежащие кетонным группам.

Полоса 1460 см^{-1} , по-видимому, соответствует колебаниям углерод-водородной связи. На спектрах аминированных углей (рис. 1б, в, г) присутствует полоса 1560 см^{-1} колебаний азотсодержащих групп. Полоса 1640 см^{-1} может относиться как к кетонным группам, так и к адсорбированной воде. Происходит некоторое увеличение площади полосы 1710 см^{-1} у образцов *AУ-N1* и *AУ-N2* по сравнению с *AУ-N*, что обуславливается увеличением содержания карбоксильных групп. Введение дополнительных алифатических группировок в поверхностный слой *AУ-N2* вызывает увеличение площади пика 1460 см^{-1} .

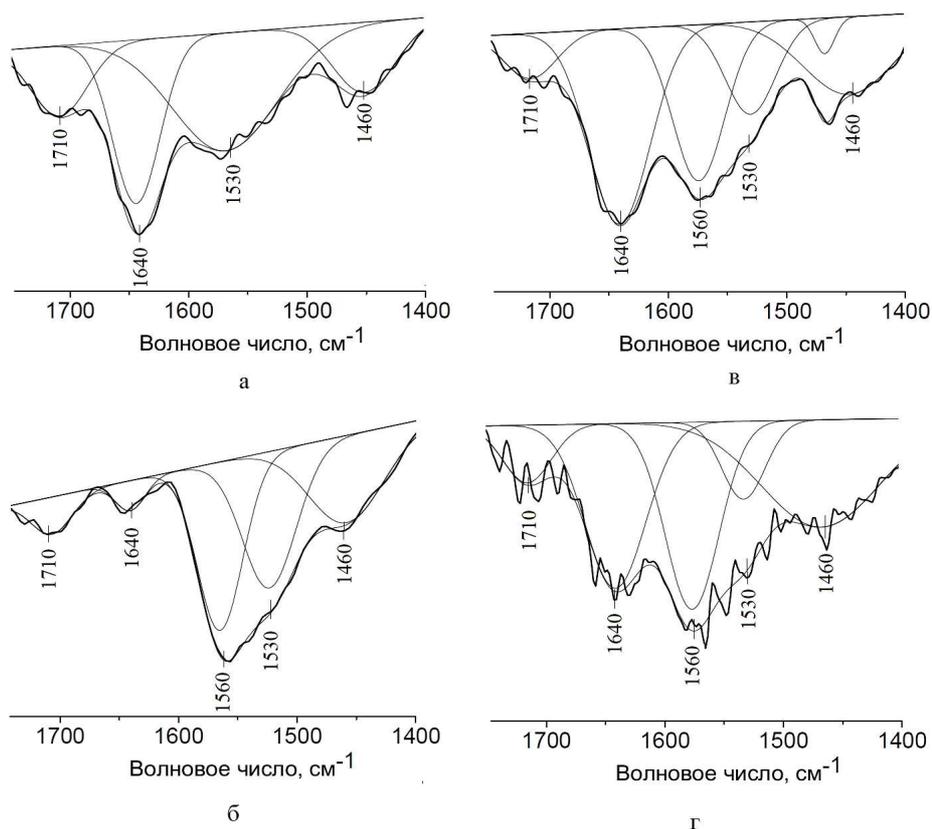


Рис. 1. Участки инфракрасных спектров образцов.
а – АУ, б – АУ-N, в – АУ-N1, г – АУ-N2

Отсутствие основного азота на поверхности обуславливает смещение кривой титрования образца АУ в более низкую область рН по сравнению с аминированными углями (рис. 2). Величины рН точки нулевого заряда равны: АУ – 3.1; АУ-N – 5.8; АУ-N1 – 5.1; АУ-N2 – 4.5. Показатель рН точки нулевого заряда АУ-N1 и АУ-N2 меньше, чем у АУ-N, что вызвано прививкой карбоксильных групп на их поверхность. Преобразование кривых титрования в рК-спектры выполняли с применением подхода CAEDMON [6], который основан на численном решении известного уравнения:

$$f(M) = \sum_{j=1}^t \frac{\alpha_j K_j [M]}{1 + K_j [M]} \quad (2)$$

$f(M)$ – степень связывания частиц M поверхностью, t – число типов активных центров поверхности, α_j – доля соответствующего центра, K_j – константа поверхностного равновесия с участием центра j . M – сорбируемая частица. Для учета влияния заряда поверхности использовали диффузионную модель ДЭС Гуи-Чепмена. Заряд поверхности рассчитывали, исходя из того, что взаимодействие с 1 моль гидроксид-ионов снижает его на 96500 Кл. При этом заряд положительный при рН ниже рН_{ТНЗ} и отрицательный выше рН_{ТНЗ}. Численная обработка данных осуществлялась методом Нелдера-Мида в пакете *Mathematica 10*. Полученные дисперсные рК-спектры представлены на рис. 3. Исходный активированный уголь содержит на поверхности три типа кислотных центров ($pK_{a1} = 4.35$; $pK_2 = 7.3$; $pK_{a3} = 9.59$). Первая и третья константы соответствуют карбоксильным и фенольным группам, вторая, по-видимому, является условной константой реакции щелочного гидролиза лактонных групп. Доли указанных поверхностных форм приблизительно

соответствуют относительному содержанию групп, определенному по методу Боэма. Полоса $pK_a = 9.32$ в аминированных углях (рис. 2б, в, г) соответствует диссоциации протонированных форм трехвалентного азота.

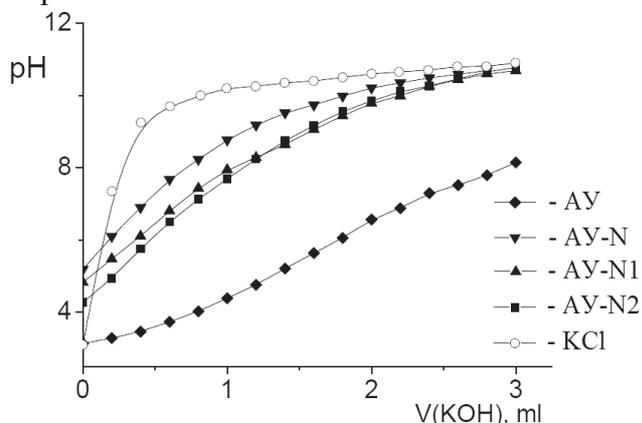


Рис. 2. Кривые титрования образцов

Появление сильнокислой группы в рК-спектрах образцов *AY-N1* и *AY-N2* подтверждает связывание аминогрупп с остатками уксусной кислоты в α -положении относительно карбоксильной группы. Для сравнения, показатель константы кислотной диссоциации аминуксусной кислоты по первой ступени равен 2.34, иминодиуксусной кислоты – 2.54, этилендиаминтетрауксусной – 2.00 [7]. Некоторое понижение кислотности, возможно, связано с латеральными взаимодействиями с азотсодержащими группами.

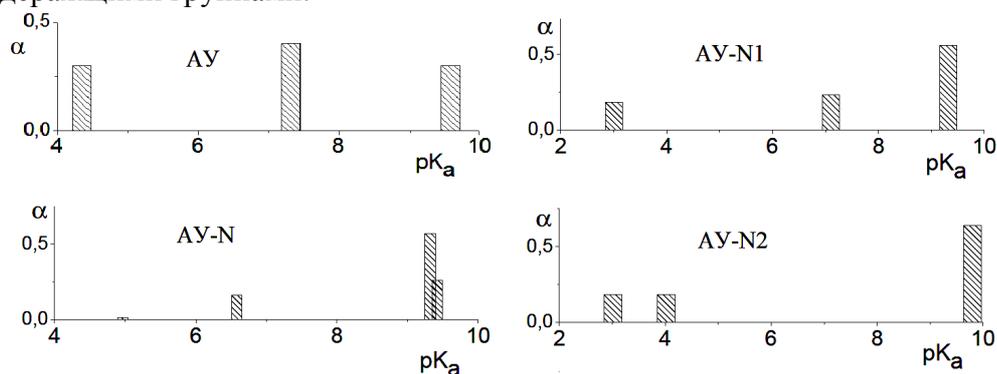


Рис. 3. рК-спектры образцов

Зависимости степени связывания иона металла (f) от pH представлены на рис. 3. Форма кривых указывает на то, что диссоциация кислотных центров поверхности усиливает адсорбцию. Отсюда более вероятно, что самое прочное связывание происходит по карбоксильным группам. Наименьшей сорбционной способностью при одних и тех же pH характеризуются аминированные угли *AY-N*. Величина pH половинного связывания изменяется в рядах: *AY* – Fe(III) < Cu < Mn < Cd; *AY-N* – Fe(III) < Cu < Mn < Cd; *AY-N1* – Fe(III) < Cu < Mn < Cd; *AY-N2* – Fe(III) < Cu < Mn < Cd. Сравнение степени связывания металлов для разных сорбентов указало на то, что образцы *AY-N1* и *AY-N2* сильнее взаимодействуют с ионами Mn^{2+} и Cd^{2+} при pH менее 5, чем *AY* и *AY-N*. Так при $pH=4.5$ степень связывания иона Mn^{2+} на *AY-N2* равна 0.36, на *AY* – 0.12.

Более детальный анализ осуществляли с применением модели химических реакций. Матрицу компонентов и химических форм составляли на основе следующих равновесий (чертой обозначены поверхностные структуры):



А и НА – сорбционные центры поверхности угля. Уравнение (5) использовали только в случае АУ-*N*.

Подбираемыми параметрами были константы равновесий (3) и (5). Константы устойчивости гидросокомплексов металлов взяты из источников литературы [7,8]. Подбор параметров осуществляли с применением программы CLINP 2.1 [9]. Поскольку линии связывания металлов в нерастворимые гидросокомплексы соответствуют долям нейтральных гидроксидов, в программе в качестве измеряемого параметра принимали сумму концентраций всех гидросокомплексов металла, кроме нерастворимого гидроксида. Результаты представлены в таблице 2.

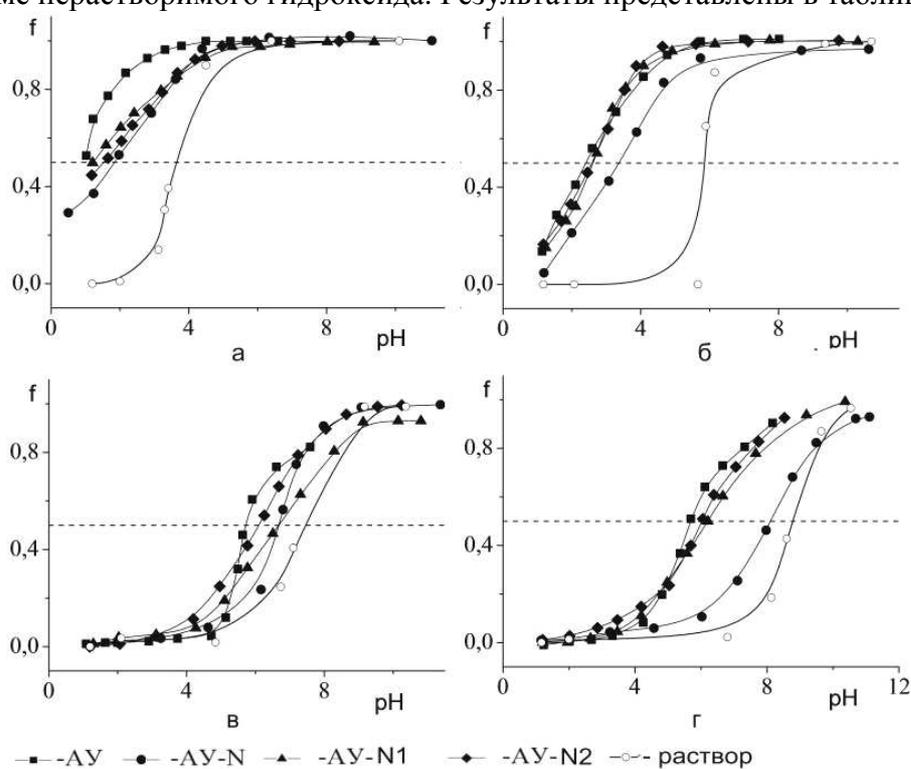


Рис. 4 Зависимости степени связывания ионов металлов от рН.
а – железо (III), б – медь, в – марганец, г – кадмий

Следует отметить, что приведенные в таблице константы не относятся к реакциям с участием какого-то конкретного типа кислотных групп поверхности, а являются обобщенными для различных центров. На поверхности всех сорбентов обнаружено по два типа комплексов меди, различающихся стехиометрически (CuA^+ и CuA_2), по одному комплексу железа (FeA^{2+}) и по одному комплексу марганца и кадмия (MA_2).

Сопоставление данных с представленными в литературе [5,7,8], указывает на то, что наиболее близкими к константам устойчивости комплексов на АУ-*N1* и АУ-*N2* являются аналогичные константы аминоксусной и иминодиуксусной кислоты.

Образцы *AУ-N* трудно сравнивать с аналогами, вследствие многообразия азотсодержащих группировок.

Увеличение констант устойчивости комплексов кадмия и марганца на *AУ-N1* и *AУ-N2* объясняет усиление связывания в области рН до 5 по сравнению с *AУ* (рис. 4).

Таблица 2. Кажущиеся константы комплексообразования некоторых тяжелых металлов с поверхностными группами исследуемых образцов

Образец	$[M^{n+}]$	lgK_1	lgK_2	$s_0^2 \cdot 10^6$
<i>AУ</i>	Fe^{3+}	15.03		7.2
	Cu^{2+}	10.24	15.80	5.1
	Mn^{2+}		5.87	3.8
	Cd^{2+}		2.55	2.5
<i>AУ-N</i>	Fe^{3+}	12.65		5.3
	Cu^{2+}	9.30	17.52	3.0
	Mn^{2+}		9.86	2.7
	Cd^{2+}		1.03	2.9
<i>AУ-N1</i>	Fe^{3+}	14.89		8.3
	Cu^{2+}	10.13	18.73	1.6
	Mn^{2+}		10.82	3.5
	Cd^{2+}		5.69	4.8
<i>AУ-N2</i>	Fe^{3+}	14.73		5.2
	Cu^{2+}	11.67	18.88	1.1
	Mn^{2+}		12.60	1.4
	Cd^{2+}		3.7	1.4

Заключение

Рассмотрены кислотно-основные и комплексообразующие свойства аминокарбоксилированных углей. Получены рК-спектры сорбентов, состав и кажущиеся константы устойчивости химических форм, полученных при адсорбции ионов металлов.

Совокупность изложенных результатов говорит о том, что на поверхности углей присутствуют карбоксильные группы, связанные с аминогруппами. Величины констант кислотности и констант устойчивости комплексов приближены к аналогам в растворе. Аминокарбоксилирование поверхности несколько увеличивает сродство сорбента к ионам марганца и кадмия в области низких рН. Наиболее эффективным сорбентом из рассмотренных для извлечения марганца и кадмия при низких рН является образец *AУ-N2*.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 14-43-00017 р_урал_а.

Авторы выражают признательность Русакову Ю.С. и Алексеевой А.С. за помощь в регистрации ИК-спектров

Список литературы

1. Shafeeyan M.S., Wan Daud W.Mo.A., modification of activated carbon for carbon dioxide adsorption // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 2010. Vol. 89. pp. 143-151.

2. Vasu A.E. Surface Modification of activated carbon for enhancement of nickel (II) adsorption // E-Journal of Chemistry. 2008. Vol. 5. No.4. pp. 814–819.

3. Казитина Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. М.: 1971 – 264 с.

4. Наканиси К. ИК спектры и строение органических соединений. Пер. с англ. М.: Мир, 1965. 220 с.

5. Дятлова, Н.М. Комплексоны и комплексоны металлов М.: Химия, 1970. 416 с.

6. Sacher R.S., Morrison I.D. An improved CAEDMON program for the adsorption isotherm on heterogeneous substrates // J. Colloid Interface

Sci. 1977. Vol. 70. No 1. pp. 153-166.

7. Справочник химика. Том III. Под ред. Никольского Б.П. Л.: Химия, 1965. 1008 с.

8. Власова Н.Н. Модели комплексообразования на поверхности для количественного описания адсорбционных взаимодействий биомолекул с высокодисперсным кремнеземом // Химия, физика и технология поверхности. 2012. № 11. С. 118-135.

9. Холин Ю. В. Количественный физико-химический анализ комплексообразования в растворах и на поверхности химически модифицированных кремнеземов: содержательные модели, математические методы и их приложения. Харьков : Фолио. 2000. 290 с.

References

1. Shafeeyan M.S., Wan Daud W.Mo.A., Houshmand A. et al. A review on surface modification of activated carbon for carbon dioxide adsorption, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2010, 89, pp. 143–151.

2. Vasu A.E. Surface Modification of activated carbon for enhancement of nickel (II) adsorption, E-Journal of Chemistry, 2008, Vol. 5. No. 4, pp. 814-819.

3. Kazitsina L.A., Kupletskaya N.B. Primenenie UF-, IK- i YaMR-spektroskopii v organicheskoi khimii [Application of UV, IR and NMR spectroscopy in organic chemistry], M., 1971, 264 p.

4. Nakanisi K. IK spektry i stroenie organicheskikh soedinenii [IR spectra and structure of organic compounds], Per. s angl, M., Mir, 1965, 220 p.

5. Dyatlova, N.M. Kompleksy i kompleksony metallov [Chelators and metal complexonates], M., Khimiya, 1970, 416 p.

6. Sacher R.S., Morrison I.D. An improved CAEDMON program for the adsorption isotherm

on heterogeneous substrates, J. Colloid Interface Sci., 1977, Vol. 70, No 1, pp. 153-166.

7. Spravochnik khimika [Directory of chemist]. Tom III. Pod red. Nikol'skogo B.P. L., Khimiya, 1965, 1008 p.

8. Vlasova N.N. Modeli kompleksobrazovaniya na poverkhnosti dlya kolichestvennogo opisaniya adsorbtsionnykh vzaimodeistvii biomolekul s vysokodispersnym krem-nezemom [Surface complexation models for the quantitative description of biomolecules adsorption interactions with highly dispersed silica], Khimiya, fizika i tekhnologiya poverkhnosti, 2012, No 11, pp. 118-135.

9. Kholin Yu. V. Kolichestvennyi fiziko-khimicheskii analiz kompleksobrazovaniya v rastvorakh i na poverkhnosti khimicheskii modifitsirovannykh kremnezemov: soderzhatel'nye modeli, matematicheskie metody i ikh prilozheniya [Quantitative physicochemical analysis of complexation in solutions and on surface of complexing silicas: meaningful models, mathematical methods and their applications], Khar'kov, Folio, 2000, 290 p.

Шаров Артем Владимирович – к.х.н., доцент кафедры физической и прикладной химии факультета естественных наук Курганского государственного университета, Курган

Бикмухаметова Регина Рахматулловна, студент кафедры физической и прикладной химии факультета естественных наук Курганского государственного университета, Курган

Филистеев Олег Владимирович – к.х.н., доцент, декан факультета естественных наук Курганского государственного университета, Курган

Sharov Artyom V. – candidate of chemical sciences, associate professor of physical and applied chemistry department of natural sciences faculty, Kurgan State University, Kurgan, sharov84@gmail.com

Bikmukhametova Regina R. – student of physical and applied chemistry department of natural sciences faculty, Kurgan State University, Kurgan

Filisteev Oleg V. – candidate of chemical sciences, dean of natural science faculty, Kurgan State University, Kurgan