

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

Хімічний факультет

Кафедра фізичної хімії



Кваліфікаційна робота магістра
за спеціальністю 102 «Хімія»

на тему:

**«АДСОРБЦІЯ ЙОНІВ КАДМІЮ НА МОДИФІКОВАНИХ
ВУГЛЕЦЕВИХ ВОЛОКНАХ»**

студентки II курсу магістратури
кафедри фізичної хімії
Совгуть Тетяни Василівни

Науковий керівник:
К.х.н., доцент Діюк В. Є.

Допустити до захисту
завідувач кафедри, д.х.н., професор

Фрицький І.О.

Київ-2021

ЗМІСТ

Вступ.....	3
Розділ 1. Літературний огляд.....	4
1.1. Різноманітність вуглецевих матеріалів.....	4
1.1.1. Вуглецеві волокна.....	5
1.1.2. Активоване вугілля.....	9
1.2. Методи отримання модифікованих вуглецевих матеріалів	12
1.3. Вплив модифікування на адсорбційну здатність вуглецевих матеріалів....	15
Розділ 2. Експериментальна частина.....	20
2.1. Вихідні реактиви і матеріали.....	20
2.2. Методики синтезу зразків вуглецевого волокна.....	20
2.3. Методи дослідження структурно-сорбційних властивостей поверхні ВВ.....	22
2.4. Термогравіметричний аналіз(ТГА).....	22
2.5 Температурно-програмована десорбційна мас-спектрометрія (ТПДМС)....	24
2.6. Метод Бьома.....	24
Розділ 3. Адсорбція йонів кадмію на модифікованих вуглецевих волокнах	27
3.1. Дослідження зразків методами ТГА, Бьома та ТПДМС.....	27
3.2. Дослідження адсорбції йонів кадмію на модифікованому вуглецевому волокні.....	31
Висновки.....	45
Список використаної літератури.....	46

ВСТУП

Поміж значного різноманіття сучасних матеріалів чільне місце посідають матеріали на основі вуглецю. До них належать вуглецеві волокна, активоване вугілля, вуглецеві нанотрубки та багато інших. Спектр використання вуглецевих матеріалів досить широкий і не останнє місце в ньому займає очищення газів та рідин шляхом адсорбції за допомогою вищезгаданих вуглецевих матеріалів. Для того, щоб ці процеси були ефективними, слід обрати вигідне поєднання структури та адсорбційних характеристик з хімічними властивостями поверхні матеріалу. Структурно-сорбційні характеристики можна регулювати обираючи різну сировину, умови, за яких відбувалась її активація та карбонізація. Це дає змогу отримувати волокнисті або гранульовані вуглецеві матеріали з відомими пористою структурою та питомою поверхнею.

Також значну роль при створенні ефективних сорбційних матеріалів відіграють хімічні властивості їх поверхні. Так, наприклад, з метою збільшення ефективності видалення важких металів з різноманітних водних розчинів, вуглецеві матеріали проходять окиснювальну обробку. Найсуттєвіший вплив на успіх адсорбції вуглецевих матеріалів на вилучення важких металів має збільшення концентрації карбоксильних груп.

Проте, на жаль, окиснювальна обробка має помітний мінус - неселективність. Таким чином, на поверхні вуглецевих матеріалів утворюються кисневмісні групи всіх типів. Окрім того, окиснення вуглецевих матеріалів викликає часткове руйнування пористої структури та значне зменшення питомої поверхні.

Враховуючи усе це, очевидною є потреба в розробці методик модифікування вуглецевих матеріалів. Це дасть змогу створювати специфічний

функціональний покрив, який успішно вилучатиме важкі метали з водних розчинів.

РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1. Різноманітність вуглецевих матеріалів

Відома велика кількість аморфних та частково кристалічних перехідних форм вуглецю. В цих матеріалах атоми вуглецю можуть знаходитись в різних комбінаціях в станах, що відповідають sp^3 -, sp^2 - та sp -гібридизації орбіталей. Співвідношення станів буде визначатись, в основному, ступенем графітизації вуглецевого матеріалу. В графітоподібній складовій атоми вуглецю мають sp^2 -гібридизацію. В аморфній частині знаходяться атоми sp^3 -, sp^2 - та sp -гібридизації. Кристалічні пакети і аморфні фракції вуглецю хімічно взаємопов'язані і утворюють полімерні структури вищого порядку.

Змішані форми вуглецю відрізняються від графіту розвиненою пористістю, при наявності графітоподібної складової, малими (1-20 нм) розмірами кристалітів, високою дефектністю, а також значною часткою аморфного вуглецю та гетероатомів, зосереджених переважно на міжкристалітних межах та зовнішній поверхні. Їх фізико-хімічні властивості багато в чому визначає метод отримання.

В залежності від способу отримання вуглецевих матеріалів, а також від природи вуглецевмісних попередників можна виділити:

- активне або активоване вугілля
- сажі
- піро-, скловуглець, вуглецеві волокна та інше
- філаментарний вуглець
- вуглець-вуглецеві композиційні матеріали.

Вуглецеві матеріали можуть мати різноманітне призначення. Останніми роками вчених приваблює дослідження різних алотропних модифікацій вуглецю та їх застосування в таких галузях як медицина, каталіз, сорбція, тощо. Такий широкий спектр застосування вуглецевих матеріалів пояснюється їх специфічними властивостями, до яких належать велика питома поверхня, гідрофобність, значний об'єм пор, деяка хімічна інертність, суттєва термічна стабільність та механічна міцність і порівняно невисока вартість. На сьогоднішній день цікавою та важливою темою є модифікація поверхневого шару вуглецевих матеріалів для подальшого їх вузькопрофільного застосування. Актуальною проблемою є залежність перебігу найважливіших реакцій в біологічних системах від структурних особливостей та складу поверхневого шару вуглецевих матеріалів. Дослідження цих залежностей сприятиме створенню дієвих медичних технологій та засобів.

1.1.1. Вуглецеві волокна

Вуглецеве волокно (ВВ) - це впорядкований матеріал, що більшою мірою складається з вуглецю, атоми якого формують тонкі нитки діаметром 3-15 мкм. В цій структурі атоми зв'язані в мікрочастинки, які вирівнюються паралельно один одному. Таке вирівнювання збільшує міцність волокон при розтягуваннях. Вуглецеві волокна є sp^2 -матеріалами і містять незначну кількість sp^3 -вуглецю. Відповідно до хімічного складу вони відносяться до класу вуглецевих матеріалів, але через впорядковану мікроструктуру та фізико-хімічні властивості, ВВ відрізняють від значної кількості схожих матеріалів [1, 2]. Вуглецеві волокна отримуються шляхом термічної обробки природних та синтетичних волокон (переважно віскозного та акрилонітрилового) та волокон, отриманих з нафтових і кам'яновугільних пеків [1, 3], фенол-формальдегідних смол, лігніну [4-10].

Поруч із загальноживаним терміном «вуглецеве волокно», для волокон, в основі яких лежать пеки з високим ступенем орієнтації та впорядкування існує термін «графітове волокно» [11].

Синтез вуглецевих волокон включає формування, піроліз та подальшу високотемпературну обробку полімерних волокон. Для отримання вуглецевих волокон полімерну масу на стадії формування продавлюють через отвори фільтри з витяжкою. В результаті цієї процедури (екструзії) отримують полімерні волокна, структурні елементи яких, замість спіральної або глобулярної форми набувають форму фібрил - ниткоподібних утворень, довжина яких більш ніж на порядок перевищує їх діаметр. Отримані волокна стабілізують окиснювальною обробкою, переводячи їх в неплавку форму. У результаті окиснення утворюються сходинкові структури, зображені на рис. 1.1.

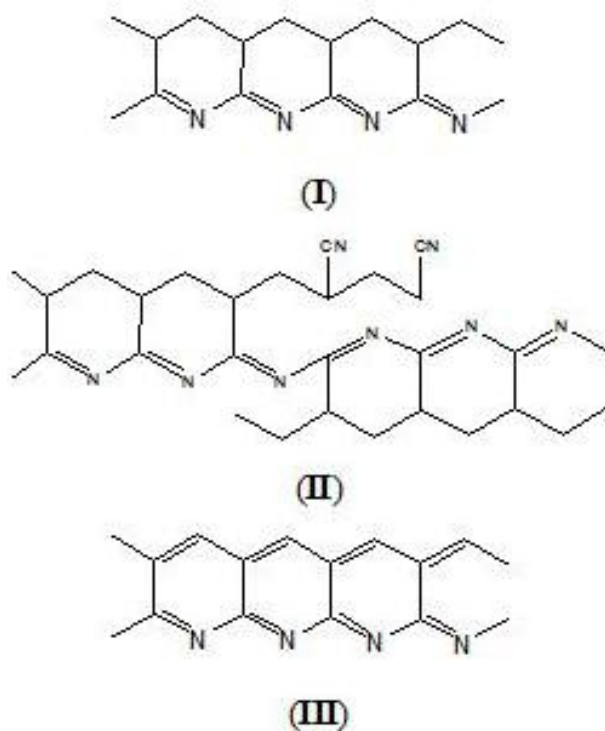


Рис. 1.1 Структури, утворенні після окиснення ПАН-волокон.

В результаті подальше формування вуглецевих волокон відбувається в твердій фазі, що перешкоджає отриманню ідеальної графітової структури.

Піроліз здійснюють при $t < 400^\circ\text{C}$. Видаляються низькомолекулярні продукти деструкції і утворюються зшиті і циклічні структури. Умови підбираються так, щоб температура обробки не перевищувала температуру розм'якшення волокна. Це дозволяє зберегти орієнтовану фібрилярну будову і форму волокна до його повного переходу в неплавкий стан.

На наступних стадіях високотемпературної обробки - карбонізації при $800-1500^\circ\text{C}$ і графітизації при $1500-3000^\circ\text{C}$, що супроводжуються видаленням водню і гетероатомів у вигляді летких сполук, відбувається остаточне формування вуглецевих волокон[13].

Найчастіше сировиною для отримання вуглецевих волокон служать волокна на основі гідратцелюлози, співполімерів акрилонітрилу, нафтових і кам'яновугільних пеків. Також можливе використання і інших полімерів, таких як полівінілхлорид, полівініловий спирт, фенолформальдегідні смоли та інше[4]. Отримані вуглецеві волокна через особливості їх мікроструктури можуть володіти ізотропними або анізотропними властивостями. Фібрили ізотропних волокон складені з розорієнтованих мікрочастин турбостратного вуглецю, а у випадку анізотропних волокон, вони являють собою витягнуті в довжину, взаємно орієнтовані турбостратні шари атомів вуглецю. Цим пояснюється більш низька здатність до графітизації ізотропних волокон. Такі волокна отримують описаним вище способом, а для синтезу анізотропних волокон потрібна попередня обробка сировини. На першій стадії, при нагріванні до $360-380^\circ\text{C}$ в рідкій фазі, з нього отримують мезофазний пек з високим вмістом анізотропної фази і тільки потім витягують волокна. Графітовані анізотропні пекові волокна мають високу міцність, оскільки їх фібрили побудовані з кристалітів графітоподібної структури, які з'єднані

короткими ланцюжками неупорядкованого вуглецю. Останні надають волокну пружність та еластичність.

Вуглецеві волокна можуть мати різноманітну форму: нитки, джгути, стрічки, повсть та інше. Можлива також їх переробка в тканини. Спектр їх використанні надзвичайно широкий. Вуглецеві волокна використовуються, перш за все, для армування композитних матеріалів на основі синтетичних смол, а також вуглецю, металів, кераміки і навіть скла. Вони надають композитам додаткову міцність і жорсткість. Основні споживачі таких матеріалів - авіаційно-космічна промисловість, техніка і виробники спортивних товарів[12].

Вуглецеві волокна виключно термостійкі, при відсутності кисню механічні показники не змінюються аж до 2000°C. Тому матеріали на їх основі застосовують в якості теплових екранів і теплоізоляційних матеріалів у високотемпературній техніці. На основі вуглецевих волокон виготовляють вуглець-вуглецеві композити, які відзначаються високою абляційною стійкістю. Висока хімічна стійкість вуглецевих волокон обумовлює їх застосування для очищення газів, виготовлення захисних костюмів, фільтрації агресивних середовищ. Змінюючи умови термообробки, можна отримати вуглецеві волокна з різними електрофізичними властивостями і використовувати їх в якості різноманітних за призначенням електронагрівальних елементів, для виготовлення термопар. В результаті фізичної або хімічної активації отримують волокна з питомою поверхнею до 1000 м²/г, які є прекрасними сорбентами. Нанесення на волокно каталізаторів дозволяє створювати каталітичні системи з розвиненою поверхнею. Завдяки високій ефективності сорбції, такі вуглецеві волокна широко використовуються в медичній галузі (очищення біологічних рідин, при отруєннях, у пов'язках при лікуванні ран і опіків, як носії ліків і біологічно-активних речовин.

З вуглецевих волокон виготовляють електроди, термопари, екрани, які поглинають електромагнітне випромінювання, вироби для електро- і радіотехніки. На основі вуглецевих волокон отримують жорсткі і гнучкі електронагрівачі, в тому числі стали популярними так звані «карбонові нагрівачі», обігрівальні одяг і взуття. Вуглецева повсть - єдино можлива термоізоляція в вакуумних печах, що працюють при температурі 1100 ° С і вище.

1.1.2. Активоване вугілля

У довідковій літературі активоване вугілля (активне вугілля) визначають як вуглецевий матеріал з розвиненою пористою структурою, що складається на 87-97 масових % з вуглецю.

Отримання активованого вугілля складається з кількох етапів. Перший етап це піроліз (карбонізація) вуглецевмісних матеріалів, таких як деревина, торф, кам'яне вугілля, лігнін, смоли, нафтові залишки, фруктові кісточки, шкаралупа горіхів. Цей процес полягає у термічній обробці вихідних матеріалів в інертній атмосфері без повітря при 500-1000°C. В результаті карбонізації отримують карбонізат, вугілля, що має не дуже значні адсорбційні властивості через невелику внутрішню поверхню і незначні розміри пор. Для збільшення пористості отриманий в результаті піролізу кокс піддають активації водяною парою, вуглекислим газом або їх сумішшю з підвищенням температури від 400 до 900°C. На цій стадії відбувається остаточне формування пористої структури за рахунок вигорання неграфітової (аморфної) компоненти. Для збільшення швидкості газифікації вихідний матеріал просочують невеликою кількістю карбонату натрію. Відмивання продукту водою не дозволяє повністю видалити іони натрію, тому водні суспензії такого вугілля мають рН>7. Також каталізатором можуть виступати сполуки міді. У результаті ми отримуємо

активоване вугілля з великою площею поверхні, що робить цей матеріал чудовим адсорбентом.

Інший спосіб отримання активованого вугілля заснований на введенні активуючого агента (хімічна активація) в вихідний вуглецевмісний матеріал або в продукт піролізу з подальшим нагріванням в інертному середовищі при 600-800°C. Як активуючі агенти використовують луги (NaOH), неорганічні кислоти (H_2SO_4 , H_3PO_4) і солі ($ZnCl_2$, K_2S). Зазначений метод дозволяє синтезувати активоване вугілля в температурному інтервалі 200 - 650°C. При цьому виходить більш однорідна структура матеріалу на відміну від вугілля, приготованого з використанням газоподібних активаторів, що активують переважно зовнішній шар зерен, а не їх об'єм[13]. Проте хімічна активація не ідеальний вибір, оскільки отримана на виході речовина зазвичай забруднена залишками активатора, який досить важко повністю видалити.

Текстура активованого вугілля в значній мірі визначається співвідношенням лігніну і целюлози в вихідному матеріалі. Це пов'язано з тим, що целюлоза на відміну від лігніну в процесі карбонізації не плавиться. В результаті утворюється слабо графітизоване вугілля. Збільшення вмісту лігніну (наприклад, використання в якості вихідного матеріалу горіхової шкаралупи) призводить при піролізі до утворення рідкої метафази і дає при активації найбільш графітизоване вугілля. За схильності до графітизації при нагріванні все активоване вугілля ділять на здатне до графітизації, для якого тривимірне впорядкування досягається при 2100-2300°C, і не здатне до графітизації, стан якого не змінюється до 3000°C.

Значний вплив на фізико-хімічні і структурно-сорбційні властивості активованого вугілля має розмір пор, який різниться залежно від типу активованого вугілля [14-16]. Налічується три типи пор: мікро-, мезо- і макропори. Основну частину поверхні активованого вугілля займають мікро- та

мезопори. Тож саме вони роблять найбільший вплив на адсорбційні властивості. Відповідно до того, молекули яких розмірів треба утримати на поверхні вугілля, обирається спосіб отримання вугілля з необхідним співвідношенням розмірів пор. Для адсорбції невеликих молекул підходять мікропори, а для більших молекул - краще мезопори.

Структура пор значною мірою залежить від вихідної речовини, з якої отримують активоване вугілля. Для прикладу, більше мікропор буде в активованому вугіллі на основі шкаралупи кокоса, а більше мезопор - в активованому вугіллі на основі кам'яного вугілля. Більше макропор зазвичай в активованому вугіллі на основі деревини. Але зазвичай в активованому вугіллі є усі види пор.



Рис. 1.2. Структура пор активованого вугілля відповідно до вихідних речовин, які бралися за основу: 1 – деревина, 2 – кам'яне вугілля, 3 – кокосове вугілля.

Світова промисловість випускає величезний асортимент активованого вугілля. Активоване вугілля широко застосовують для очищення питної та стічних вод, а також водних розчинів (наприклад, спиртних напоїв і цукрових сиропів). Воно використовується в якості адсорбентів для поглинання парів з газових викидів (наприклад, для очищення повітря від CS_2), для вловлювання парів летких розчинників з метою їх рекуперації, в фільтрах протигазів, в хроматографії і вакуумній техніці (створення сорбційних насосів). У медицині

активоване вугілля використовують для очищення крові і при отруєннях. В останні роки зростає сфера застосування активованого вугілля як носіїв для каталізаторів і безпосередньо в якості каталізаторів.

Досить часто для створення функціональних матеріалів на основі активованого вугілля, в нього вводять різні гетероатоми. Наявність гетероатомів часто сприяє появі корисних характеристик, таких як збільшення кислотності або основності, полярності поверхні, зростання сорбційної ємності. Це дає змогу створювати речовини із наперед заданими характеристиками [17,18].

1.2. Методи отримання модифікованих вуглецевих матеріалів

Оскільки сучасні наука та техніка невпинно розвиваються, вони потребують все нових і нових матеріалів, які мали б задані властивості. Тож як ніколи затребуваними є дослідження вуглецевих матеріалів та їх функціоналізація. Нинішній рівень розвитку науки дозволяє отримувати нові матеріали, які мали б контрольовані властивості, але поки що спектр цих властивостей не достатньо широкий, тож корисними є дослідження зв'язку між фізико-хімічними та електронними властивостями вуглецевих матеріалів. Одним із актуальних питань є функціоналізація поверхні вуглецевих матеріалів, з метою поліпшення каталітичних [19-24] та сорбційних властивостей [25].

Для модифікації вуглецевих матеріалів найчастіше обирають окиснення. Після окисної обробки на поверхні вуглецевих матеріалів відбувається формування різноманітних кисневмісних груп (рис. 1.3.) - альдегідні, ефірні, ангідридні, гідроксильні, кетонні, карбоксильні, лактонні. Кількісний вміст функціональних груп визначає ефективність окиснення.

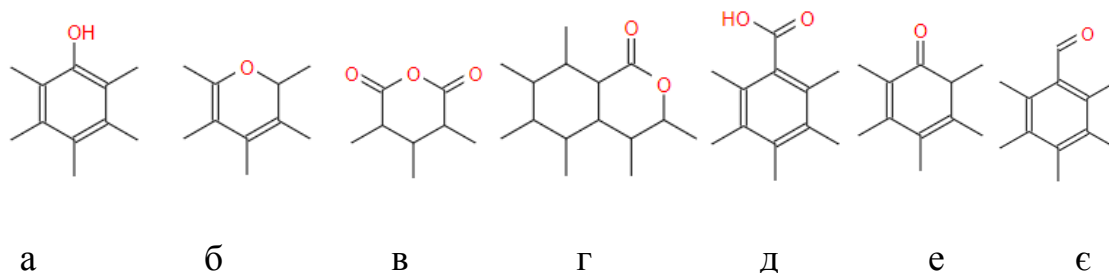


Рис. 1.3. Різновиди функціональних груп, що формуються під час окиснення вуглецевих матеріалів: а - гідроксильна (фенольна); б - ефірна; в - ангідридна; г - лактонна; д - карбоксильна; е - кетонна; є - альдегідна.

В більшості випадків окисними реагентами виступають кислоти, що містять Оксиген, та їх суміші: нітратна кислота[26-33], суміш нітратної та сульфатної[29-34], хлоратна[35], сульфатна[36], суміш нітратної кислоти та дихромату калію[37], суміш сульфатної кислоти та перманганату калію[38], суміш сульфатної кислоти та пероксиду водню[31-32]. Під час обробки реакційна суміш кип'ятиться протягом багатьох годин і в результаті на поверхні функціоналізованого вуглецевого матеріалу зазвичай знаходять карбоксильні, лактонні та гідроксильні групи. Досить часто для окиснення використовують суміш сульфатної та концентрованої нітратної кислот. У цьому випадку нерідко відбувається формування сірковмісних функціональних груп (рис. 1.4.) [39,40].

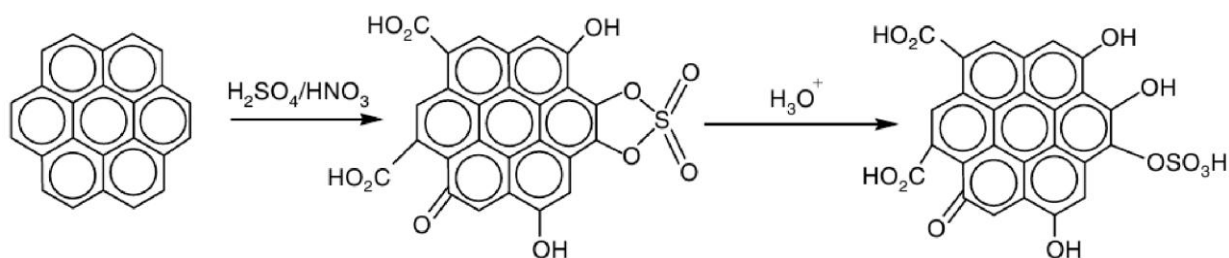


Рис. 1.4. Схема окиснення вуглецевих матеріалів сумішшю концентрованої нітратної та сульфатної кислот.

Також ефективно використовують окисні реагенти на основі HCl , H_2O_2 , KMnO_4 , RuO_4 , персульфатів, гіпохлоритів. Окрім того, формуванню гідроксильних груп на поверхні вуглецевих матеріалів сприятиме тривала обробка сумішшю H_2O_2 та FeSO_4 (реактив Фентона)[41].

Інший досить ефективний спосіб модифікування - електрохімічна окисна обробка вуглецевих матеріалів в розчинах електролітів. Електрохімічне окиснення застосовується при виробництві вуглецевих волокон, які використовуються в якості складових композиційних матеріалів. Використання цього способу забезпечує сильну адгезію волокон до зв'язуючого, що підвищує міцність вуглепластиків за рахунок формування на поверхні волокна кисневмісних функціональних груп.

Також існують азотовмісні вуглецеві матеріали. Їх отримують з азотовмісних вихідних речовин або дією синильної кислоти, аміаку, діазометану чи диметиламіну на окиснене вугілля [43-47]. В результаті на поверхні вуглецевого матеріалу можуть бути виявлені різні варіанти N-вмісних груп (рис.1.5.).

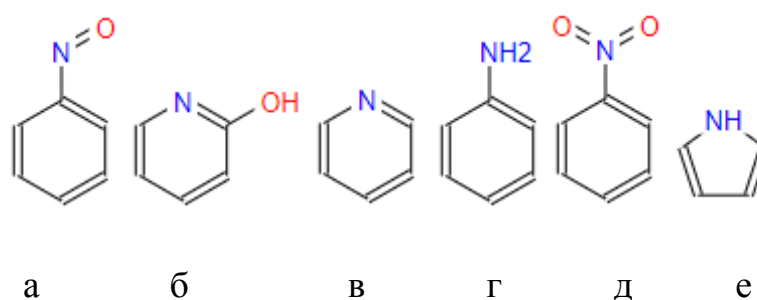


Рис. 1.5. Варіанти розміщення атомів азоту на поверхні вуглецевого матеріалу: а - нітрозогрупи; б - піридоновий стан; в - піридиновий стан; г - аміногрупи; д - нітрогрупи; е - пірольний стан.

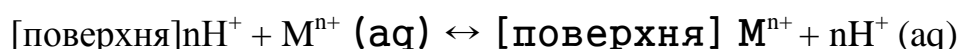
Якщо функціоналізувати поверхню вуглецевого матеріалу фосфором та азотом, це збільшить питому поверхню. Тим більшою буде площа питомої поверхні, чим більшими будуть мольні частки P- або N-вмісних реагентів під час карбонізації.

1.3. Вплив модифікування на адсорбційну здатність вуглецевих матеріалів

Чи не найефективнішим методом збільшення ефективності адсорбції важких металів з водних розчинів є модифікування активованого вугілля. Наприклад, ефективність вилучення Cu(II) покращується при введенні на поверхню активованого вугілля азоту. Різні дослідження показали, що аміноване активоване вугілля, яке пройшло попередню окисну обробку, має більш значну адсорбційну здатність. Проте модифікування активованого вугілля впливає на кислотно-основний характер поверхні та зменшує $S_{\text{пит.}}$.

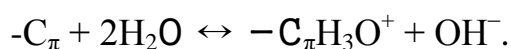
Активоване вугілля активно досліджується в якості сорбента для очищення стічних вод від важких металів. Ефективність адсорбції залежить від рН, іонної сили та концентрації розчину, хімічної природи сорбенту[48], часу контакту з розчином та наважки активованого вугілля, температури розчину[49]. Проте найбільший вплив на адсорбційні властивості сорбенту мають функціональні групи, які знаходяться на поверхні активованого вугілля.

Якщо на поверхні активованого вугілля виявлено кисневмісні групи, спостерігають кращу адсорбцію металів завдяки утворенню з ними комплексів. Ця іонообмінна реакція відбувається при участі кислих груп на поверхні:



Активоване вугілля з окисненою поверхнею має кращу адсорбцію металів за механізмом іонообміну. Це пояснюється тим, що на окисненому

активованому вугіллі міститься більше кисневмісних груп. Графеновий шар активованого вугілля слугує основними центрами Льюїса і саме там відбувається протонування поверхні:

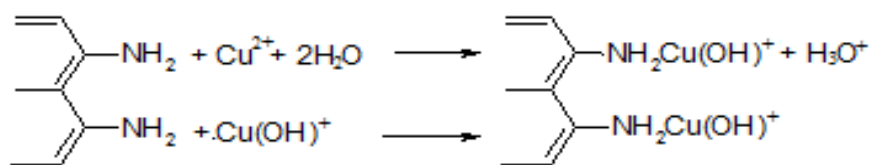


Окиснений зразок активованого вугілля адсорбує практично всю мідь. За малих концентрацій розчину спостерігається відновлення вуглецевого адсорбенту за механізмом іонного обміну, та у випадку більших концентрацій, вилучення адсорбату зменшується до 70% та йде за механізмом зворотнього іонного обміну. У випадку активованого вугілля з неокисненою поверхнею, значення десорбції не змінюється і становить близько 40%. Тут оборотна адсорбція відбувається завдяки незначній наявності на поверхні вуглецю кислотних груп під час іонного обміну [50]. Володіючи даною інформацією можна покращити підготовку адсорбенту, що в свою чергу оптимізує відновлення активованого вугілля.

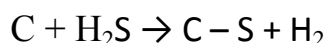
Окрім того проводились дослідження залежності адсорбції активованого вугілля модифікованого азотовмісними групами від кількості прищеплених піридинових груп. Піридинові групи визначаються як основний центр адсорбції. Адсорбційна здатність збільшується при підвищенні π - π дисперсійної взаємодії основної площини активованого вугілля, що містить азотовмісні групи, та фенолу[51].

Один із методів введення азотовмісних груп це хлорування активованого вугілля та заміщення хлоровмісних груп аміногрупами. Окрім того можна нітрувати активоване вугілля з подальшим відновленням нітрогруп до аміногруп. Обидва способи збільшують кількість азоту на поверхні активованого вугілля, проте перший спосіб дає більше аміногруп. Згідно проведеним дослідженням, наявність аміногруп робить модифіковане активоване вугілля значно ефективнішим при адсорбції, ніж немодифіковане.

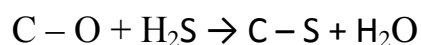
Також аміноване активоване вугілля показує кращі результати адсорбції йонів Cu(II) з водних розчинів завдяки реакції йонів Cu(II) з основними аміногрупами:



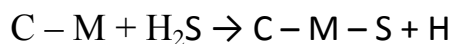
Активоване вугілля, як основа різних сорбентів, виявляє себе як хороший адсорбент сірководню з газової фази [52-53]. Було досліджено зразки активованого вугілля, для яких змінювали хімію поверхні шляхом хімічної активації, окиснення HNO₃ та просочення Zn і Cu. Виявлено кілька механізмів, за якими сірководень може приєднуватися до поверхні вуглецевих матеріалів. Відповідно до першого механізму, сірка адсорбується вуглецем шляхом реакції приєднання сірки до активних центрів вуглецю:



Окрім того сірка може бути заміщена киснем:



За третім механізмом сірка з'єднується з активним металом:



Зі збільшенням кількості металу, що знаходиться на поверхні вуглецевого матеріалу, збільшується і величина сірководню, що приєднується до поверхні адсорбенту.

Досить важливою проблемою є очистка палива від азотовмісних сполук. З цього приводу вивчалась адсорбція індолу та хіноліну окисненим активованим вугіллям [54]. Тип та кількість функціональних кисневмісних груп на поверхні активованого вугілля впливають на значення ефективності адсорбції

активованого вугілля. Так, хінонні функціональні групи покращують адсорбцію індолу, а карбоксильні та ангідридні - хіноліну (рис.1.6.)

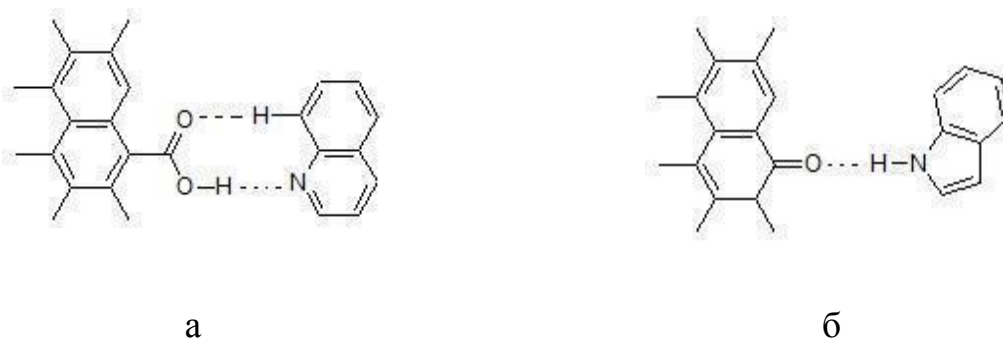


Рис. 1.6. Схема ймовірного координаційного адсорбційного стану хіноліну із карбоксильною (а) та індолу з хінонною (б) групами.

Чим більше кисневмісних груп міститься на сорбенті, тим ефективнішою є адсорбція азотовмісних сполук вуглецевим матеріалом.

В одному з досліджень вуглець окиснювали концентрованою сульфатною кислотою при температурі 150°C для рівномірного введення сульфогруп на поверхню вуглецевого матеріалу. На модифікованих зразках найбільше було виявлено тіольні та сульфогрупи. Отриманий матеріал використовувався в якості сорбента для вилучення фенолу. Також були створені аналогічні азотовмісні зразки, що пройшли обробку аміаком та азотною кислотою і для кожного зразка досліджена структура поверхні вуглецю (рис. 1.7.). Виявлено, що адсорбція на всіх модифікованих вуглецевих матеріалах проходила незворотно. Це пояснюється двома факторами: по-перше, на поверхні формувались полімери, а по-друге, між поверхневими групами активованого вугілля та фенолом утворювались стійкі комплекси. Механізм адсорбції полягає в утворенні донорно-акцепторних зв'язків та π - π -взаємодій. Матеріали, що пройшли обробку аміаком, були визнані найефективнішими адсорбентами, а ті, що обробляли азотною кислотою показали найменшу ефективність.

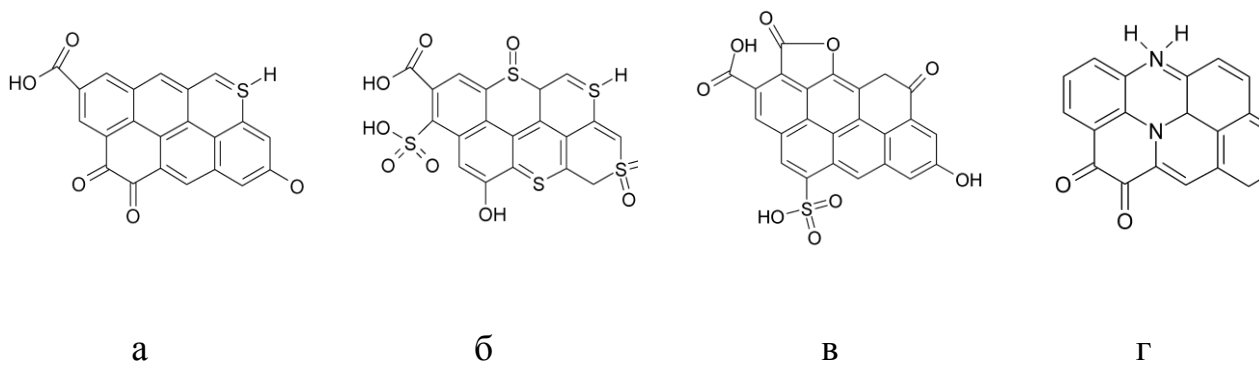


Рис. 1.7. Ймовірні варіанти розміщення функціональних груп на модифікованих зразках активованого вугілля: а – вихідне АВ; б – оброблене сульфатною кислотою; в – оброблене азотною кислотою; г – оброблене аміаком.

Наостанок хочеться зауважити, що вуглецеві матеріали мають серйозні перспективи для розвитку в якості адсорбентів. Цьому сприяють їх структурно-сорбційні характеристики та хімічні властивості поверхні вуглецю, яку визначають її пористість та розвинена питома поверхня. Окрім того, необмежений простір для розвитку відкриває можливість модифікування та функціоналізації поверхні вуглецевих матеріалів. Це дасть змогу створювати вуглецеві матеріали з наперед заданими властивостями.

РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

2.1 Вихідні реактиви і матеріали

Для дослідження, в якості вихідних матеріалів використовувалось активоване вугілля, що мало питому поверхню приблизно $2000 \text{ м}^2/\text{г}$ (марка ГСГД), а також промислове вуглецеве волокно Бусофіт, виготовлене з технічних віскозних ниток, які проходять карбонізацію та активацію при температурі 870°C (ОАО «Светлогорскхимволокно»). Характеристики питомої поверхні та сумарного об'єму пор такі: $S_{\text{ВЕТ}} = 1380 \text{ м}^2/\text{г}$, $V_s = 0,63 \text{ см}^3/\text{г}$. Вміст вуглецю у досліджуваних вуглецевих волокнах становить 92-96 масових %. Ці вуглецеві волокна вважаються текстильними матеріалами та проходять кінцеву термообробку при температурі майже 900°C .

Для обробки та аналізу досліджуваних зразків вуглецевого волокна використовувались: спиртові розчини диетиламіну, сульфоланілетилендіаміну, піперазину, моноетаноламіну та етилендіаміну, розчини азотної кислоти (20 і 30%) та пероксиду водню (30%).

2.2. Методики синтезу зразків вуглецевого волокна

Для амінування вуглецевих волокон були використані спиртові розчини моноетаноламіну, піперазину, сульфоанілетилендіаміну, диетиламіну та етилендіаміну. Було проведено порівняння властивостей зразків вуглецевого волокна модифікованого шляхом окиснення та амінування. Вуглецеві волокна окиснювались за допомогою розчинів нітратної кислоти (20 і 30%) та пероксиду водню (30%).

Для модифікування HNO_3 вихідні зразки вуглецевого волокна протягом двох годин кип'ятили з розчинами азотної кислоти у співвідношенні 2 г

вихідного зразка до 60 мл 5% або 30% азотної кислоти. Далі зразки промивались дистиллятом та сушилися на повітрі за температури 120 °С.

Функціоналізація за допомогою пероксиду водню відбувалась шляхом обробки вуглецевого волокна розчином пероксиду водню (10% або 25%) протягом 4 годин. Після чого волокно фільтрують, промивають дистиллятом та сушать за температури 120°С.

Для бромовання використали розчин Br_2 у водному розчині KBr . Наважка волокна ($m = 5$ г) оброблялась бромуючим розчином ($V = 60$ мл) за кімнатної температури протягом 60 хвилин. До складу бромуючого розчину входили 10 г бромиду калію та 20 г бромиду калію. Потім зразок ще раз оброблявся, на цей раз насиченим розчином $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ об'ємом 200 мл до тих пір, поки газ не переставав виділятися і після цього ще 60 хвилин. Далі зразок промивався водою доки у промивних водах не зникли йони Br^- . Після цього зразок сушили у сушильній шафі протягом 2 годин за температури 120 °С. Отримані зразки надалі позначатимуться як ВВ/ KBr_3 , а метод як Б1.

Для того, щоб у бромованих зразках замістити бром на аміногрупи, бромовані вуглецеві волокна занурювали у спиртовий розчин необхідного для заміщення аміну, після чого гріли в автоклаві при 120 °С протягом 15 годин. Далі, коли волокно охоллоло, його промивали водою, потім розведеною HCl (щоб видалити фізично адсорбований амін) і знову водою до тих пір, поки промивні води не давали нейтральну реакцію.

Для дослідження функціоналізованих вуглецевих волокон було обрано методи низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту, SEM з EDX аналізом, термодесорбції, термогравіметрії.

2.3. Методи дослідження структурно-сорбційних властивостей поверхні ВВ

Для дослідження питомої поверхні зразків активованого вугілля було обрано метод теплової адсорбції-десорбції азоту при 77К. Він заснований на фізичній адсорбції газів і парів за температур, що є близькими до точок кипіння даних газів і парів.

Вимірювання проводили за допомогою автоматичного адсорбційного приладу Quantachrome NovaWin2 за стандартною процедурою. Зразки дегазували при 423К протягом 12 годин перед вимірюванням адсорбції-десорбції. Площа поверхні ($S_{\text{ВЕТ}}$) була розрахована за допомогою рівняння Брунауера-Еммета-Теллера. Загальний об'єм пор (V_s) оцінювали за даними адсорбції при $p / p_s = 0,99$.

Сумарний об'єм пор також визначали за сорбцією парів води. У попередньо зважений бюкс (точність 0,0001 г) вносили зразок вугілля та сушили до сталої маси при температурі 120°C. Далі бюкс з наважкою охолоджувався в ексікаторі з хлоридом кальцію. Потім бюкс зважували і залишали відкритим ще на 24 години в ексікаторі з водою. Тоді його знову важили і різниця мас давала змогу порахувати об'єм пор досліджуваного зразка.

2.4 Термогравіметричний аналіз (ТГА)

Для дослідження термічних перетворень у вуглецевих волокнах використали метод термогравіметричного аналізу. Модифіковані зразки прогрівали в атмосфері аргону за температури від 30 до 800°C та швидкості 10°C/хв. Даний аналіз був необхідний для визначення термічної стійкості модифікованих зразків та оцінки концентрації кислотних та кисневмісних груп. Зазвичай, на температурні залежності зміни маси, що отримуються в результаті,

накладаються процеси розкладу різних поверхневих груп. В такому випадку значно важче інтерпретувати дані та визначити концентрацію кожного з видів груп. Температурні залежності розкладали на компоненти з використанням функцій Гауса, що дає змогу в подальшому аналізувати кожну форму окремо.

Термогравіметрична установка відповідає схемі, зображеній на рис.2.2. В скляному термостатованому корпусі (7) знаходиться пружина (6), яка змінює своє положення при зміні маси досліджуваного зразка (1) після нагрівання. В цей момент стержень (4) зміщується, а лінійний трансформатор (5) вимірює його зміщення. Зміна маси, яка розтягує пружину, викликає електричні сигнали під час руху сердечника (4) лінійного трансформатора. Піч (2) змінює температуру зразка, а термопара (3) її вимірює. Гравіметричні елементи установки працюють і у вакуумі, і у визначеній газовій атмосфері. ПЕОМ проводить відбір даних температури, маси досліджуваного зразка та сигналу ІЧ-спектрометру.

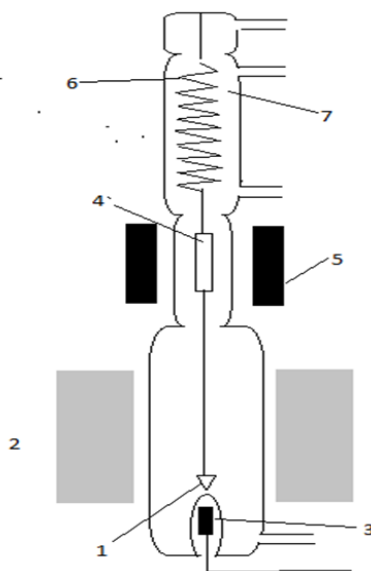


Рис.2.2. Схема термогравіметричної установки: 1 – зразок; 2 – піч; 3 – термопара; 4 – стержень; 5 – лінійний трансформатор; 6 – пружина; 7 – скляний термостатований корпус.

2.5 Температурно-програмована десорбційна мас-спектрометрія (ТПДМС)

В ході методу ТПДМС зразок нагрівається зі сталою швидкістю, продукти деструкції поверхневого шару ВМ десорбуються та аналізуються у мас-спектрометрі. Для роботи був обраний мас-спектрометр МХ 7304 А з роздільною здатністю 40 000.

Зразки вакуумували у кварцовій кюветі до 10^{-4} Па щоб видалити фізично сорбовані речовини. Об'єм зразка мав відповідати заданим вимогам: по-перше, кількість катализатора мала відповідати чутливості реєстраційної системи, а по-друге, не викликати реадсорбції. Термопара, яка щільно контактувала з катализатором, заміряла температуру зразка. Перед тим, як записувати мас-спектри, вуглецеві волокна сушили при температурі 100°C , доки маса не ставала незмінною. Після того, як зразки проходили вакуумну обробку, знімались термодесорбційні спектри зі швидкістю нагрівання $10^{\circ}\text{C}/\text{хв}$. в діапазоні температур від 25°C до 800°C . Завдяки безперервній реєстрації фіксованих мас у пам'яті ЕОМ при мас-спектрометричному аналізі газової фази, є можливість будувати термодесорбційні криві для кожного виду речовин окремо. За допомогою цього методу було визначено механізми термічного розкладу поверхневих груп окисненого та модифікованого вуглецевого волокна.

2.6 Метод Бьома

Методом Бьома можна визначити концентрацію основних О-вмісних поверхневих груп. Метод визначає концентрацію тільки тих груп, що доступні

в розчині та можуть брати участь в кислотно-основних реакціях, в той час як метод ТПДМС визначає всі групи.

Для того щоб ідентифікувати О-вмісні групи методом Бьома нейтралізують поверхневі групи основами з різною силою. Так, карбоксильні групи, найкисліші з наявних на поверхні зразка, взаємодіють з гідрокарбонатом натрію, для лактонних та ангідридних потрібна сильніша основа - обирають карбонат натрію, для фенольних функціональних груп підходить лише гідроксид натрію, а для карбонільних - тільки алкогольят. Щоб визначити концентрації поверхневих груп ВМ, необхідно знати кількості основ, що провзаємодіяли з цими групами.

Щоб визначити концентрацію основи використовували метод потенціометричного титрування з використанням скляного та хлор-срібного електроду і рН-метра рН-340.

Зразок вугілля масою 0,1 г (точність 0,0001 г) було залито розчином 0,05 М гідроксиду натрію, 0,05 М гідрокарбонат натрію або 0,05 М карбонат натрію (10 мл). На 24 години в пристрій для струшування поміщали бюкс з сумішшю. Далі за допомогою фільтра середньої щільності відфільтровували розчин від вугілля. Титрування проводили 0,1 М розчином хлоридної кислоти, а калібрування електродів - буферними розчинами, що були приготовані з стандарт-титрів. Водночас, щоб визначити об'єм основи, який вступив у реакцію з функціональними групами, був проведений дослід порівняння.

Щоб визначити концентрацію О-вмісних груп вибраного типу, необхідно знати об'єм розчину хлоридної кислоти, який нейтралізував основу, що була в залишку у розчині після взаємодії зі зразком вугілля, та об'єм основи дослід порівняння. Для визначення концентрації основи, що провзаємодіяла з О-вмісними групами можна визначити за формулою:

$$C_{осн} = \frac{V_{осн} \cdot (V_{HCl}^0 - V_{HCl}) C_{HCl}}{1000 m V_A}, \quad (2.3)$$

де $V_{осн}$ – об'єм розчину основи, яким заливали наважку вугілля, мл; V_{HCl} та V_{HCl}^0 – об'єми кислоти, витрачені на титрування аліквот досліджуваного розчину та розчину порівняння, мл; C_{HCl} – концентрація соляної кислоти (0,1 М); m – маса наважки КАВ, г; V_A – об'єм аліквоти досліджуваного розчину основи (2 мл). Похибка $C_{осн}$ визначення складала 2%.

За допомогою титриметричного методу було визначено кількість кислотних центрів. Для цього висушений зразок волокна залишали на добу в розчині гідроксиду натрію, а тоді визначали його концентрацію до і після взаємодії зі зразком. Знаючи різницю цих концентрацій, визначали кількість кислотних центрів на поверхні.

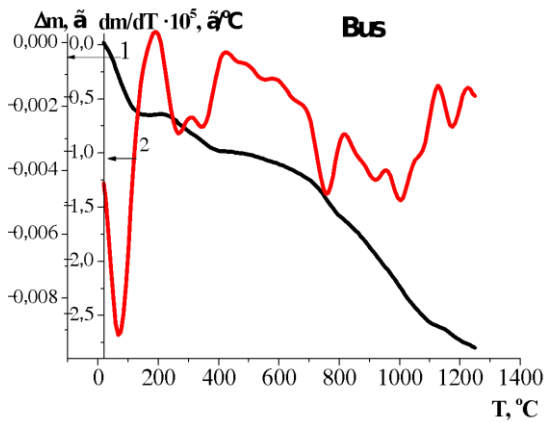
РОЗДІЛ 3. АДСОРБЦІЯ ЙОНІВ КАДМІЮ НА МОДИФІКОВАНИХ ВУГЛЕЦЕВИХ ВОЛОКНАХ

Вуглецеві матеріали широко використовуються в адсорбційних процесах при очищенні газів та рідин. Ефективність цих процесів визначається вдалим поєднанням структурно-сорбційних характеристик з хімічними властивостями поверхні вуглецевих матеріалів.

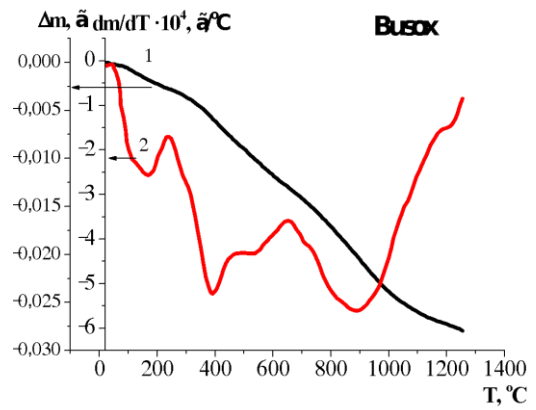
3.1. Дослідження зразків методами ТГА, Бьома та ТПДМС

На рис. 3.1 наведено типові залежності втрати маси в інтегральній та диференціальній формах для вихідного волокна «Бусофіт» (Bus) та зразка «Бусофіту», окисненого 30% розчином нітратної кислоти (Busox). Одержані дані показали, що для Bus, Busox, як і для всіх інших окиснених вуглецевих матеріалів реєструються три основні області втрати маси, які за літературними даними відповідають десорбції фізично та хімічно сорбованої води (до 200⁰С), карбоксильних та лактонних поверхневих груп (200-650⁰С), фенольних та карбонільних груп (600-900⁰С). Необхідно зазначити, що в одному температурному інтервалі проходять температурні перетворення різних типів груп, кожний з яких вносить свій вклад в результуючу криву.

В табл. 3.1, 3.2 наведено втрату маси при нагріванні в різних температурних інтервалах та склад поверхневого шару для вихідних та окиснених вуглецевих матеріалів, відповідно. Окиснене активоване вугілля, взяте для порівняння, найбільше втрачає масу, імовірно, за рахунок значного вмісту карбоксильних, ангідридних, лактонних і фенольних груп. Поверхня «Бусофіту» при окисненні більшою мірою, ніж ГСГД, збагачується поверхневими карбоксильними та лактонними групами. Одержаний результат може бути пояснено більшою реакційною здатністю поверхні «Бусофіту», порівняно з ГСГД.



(a)



(б)

Рис. 3.1 Температурні залежності зміни маси в інтегральній (1) та диференціальній формі (2) для Bus (а) та Busox (б).

Таблиця 3.1. Втрата маси при нагріванні для всіх зразків в різних температурних інтервалах.

Зразок	Втрата маси, %				
	Загальна	Температурний інтервал, °C			
		20-200	200-650	650-900	>900
ГСГД	5,7	0,9	1,6	1,9	1,3
ГСГДох	17	1,5	6	8,5	1
Bus	8,3	2	2	4	0,3

Busox	30,6	2,9	11,5	15,3	0,9
-------	------	-----	------	------	-----

Таблиця 3.2. Склад поверхневого шару вихідних та окиснених ВМ

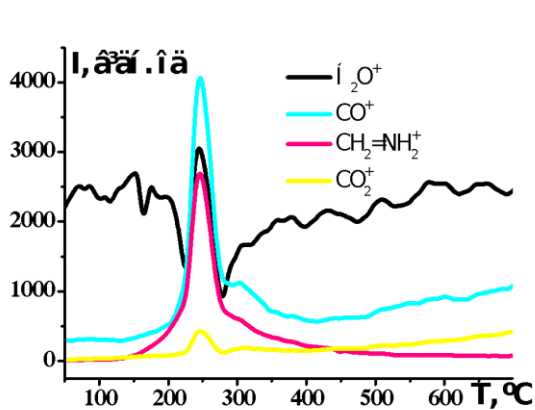
Зразок	Концентрація оксигеновмісних груп, ммоль/г			
	Загальна	Карбоксильні	Ангідридні і лактонні	Фенольні
ГСГД	0,45	~0	~0	0,45
ГСГДох	1,88	0,06	0,56	1,26
Bus	0,29	0,11	0,02	0,16
Busox	3,45	1,93	0,98	0,54

Одержані дані свідчать про достатню термічну стійкість зразків, а високі температури деструкції підтверджують ковалентне закріплення оксигеновмісних груп на поверхні після модифікування зразків нітратною кислотою.

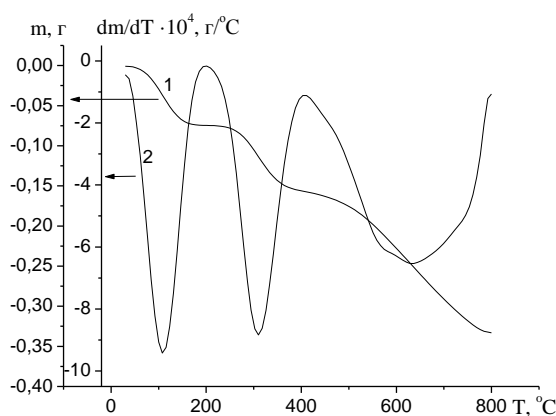
Було також проведено амінування бромованого волокна «Бусофіт» з метою введення N-вмісних груп, які можуть виступати центрами адсорбції металів. Для амінування використовували такі аміни: етилендіамін (En), диетиламін (Et₂N), моноетаноламін (MEA) і сульфоланілетилендіамін (SuEn). За даними хімічного аналізу показано, що після обробки бромованого волокна спиртовими розчинами амінів спостерігається повна відсутність броду у зразках, а питома поверхня і об'єм пор для більшості амінованих зразків складають близько 60% від поверхні вихідного зразка волокна (табл. 3.3).

Таблиця 3.3. Структурні та термодесорбційні характеристики амінованих зразків ВВ

Зразок	c_N , ммоль/Г	$S_{\text{пит.}}$, м ² /Г	$V_{\text{мікро}}$, см ³ /Г	T_{max} , °С
Bus-En	0,87	790	0,37	245
Bus-Et ₂ N	0,62	830	0,38	125
Bus-MEA	0,95	880	0,41	140, 375
Bus-SuEn	0,66	480	0,24	150



(а)



(б)

Рис. 3.2. Типові ТПДМС-профілі продуктів розкладу N-вмісних груп (m/z 18 (H_2O^+), 28 (CO^+), 30 ($\text{CH}_2=\text{NH}_2^+$), 44 (CO_2^+)) (а) і криві втрати маси маси в інтегральній (1) та диференціальній формі (2) (б) для зразку Bus-En.

На типових термодесорбційних кривих (рис. 3.2 а) присутні сигнали фрагментів, які є продуктами розкладання аміногруп (m/z 30 $\text{CH}_2=\text{NH}_2^+$) поверхні волокна, десорбція яких відбувається в температурному інтервалі 200-400 °С. Знайдений температурний інтервал деструкції аміногруп у вакуумі

дозволяє стверджувати про їх хімічне закріплення на поверхні. Температурний профіль виділення фрагменту m/z 30 $\text{CH}_2=\text{NH}_2^+$ співпадає з процесами виділення фрагментів деструкції кисневмісних груп (m/z 18 (H_2O^+), 28 (CO^+) і 44 (CO_2^+). Отже деструкція аміногруп може бути ініційована розкладом менш термічно стійких кисневмісних груп, наприклад, карбоксильних.

З використанням методів ТПДМС і ТГА (рис. 3.2 б) за ефектом втрати маси в температурному інтервалі 200-400 °С можна чисельно визначити поверхневу концентрацію аміногруп (c_N) (табл. 3.3). Як видно, кількість прищеплених аміногруп зменшується в ряду амінованих зразків: Bus-MEA > Bus-En > Bus-Et₂N > Bus-SuEn. Кількість прищеплених аміногруп є максимальною у випадку невеликих молекул MEA і En.

3.2 Дослідження адсорбції іонів кадмію на модифікованому вуглецевому волокні

Адсорбцію іонів кадмію вивчали на гранульованих та волокнистих вуглецевих матеріалах.

Зразки ВВ і АВ було окиснено розчином азотної кислоти за стандартною методикою. Амінування ВВ проводилося з використанням бромовмісних прекурсорів.

На рис. 3.3 наведено ізотерми адсорбції іонів кадмію Cd^{2+} на вихідному та окисненому ГСГД.

З рис. 3.3 видно, що окиснення поверхні ГСГД призводить до значного збільшення адсорбції іонів Cd^{2+} . Порівняно з ГСГД, адсорбційна здатність ГСГДох є більшою в 5-8 разів.

Як видно з рис. 3.4, ступінь вилучення іонів Cd^{2+} (α) для ГСГДох знаходиться в інтервалі 75-90%, в залежності від концентрації іонів. Для ГСГД цей показник не перевищує 50%. Це можна пояснити дуже низькою концентрацією функціональних груп на поверхні вихідного ГСГД.

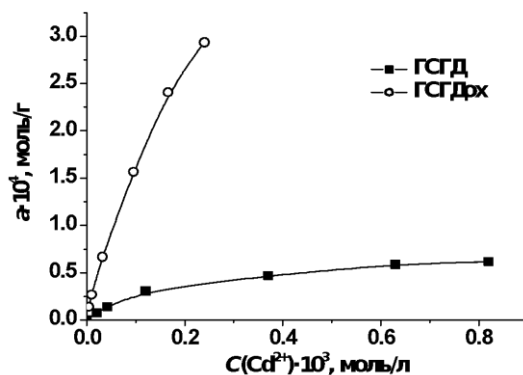


Рис. 3.3. Ізотерми адсорбції іонів Cd^{2+} на вихідному та окисненому ГСГД.

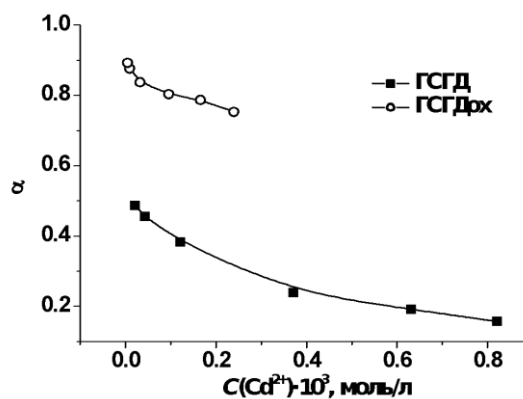


Рис. 3.4. Залежності степеня вилучення від рівноважної концентрації іонів Cd^{2+} для вихідного та окисненого ГСГД.

Для обробки одержаних даних з адсорбції іонів Cd^{2+} використовували рівняння Ленгмюра, Фрейндліха та Дубініна-Радушкевича.

Рівняння Ленгмюра, яке описує адсорбцію на енергетично однорідній поверхні має вигляд:

$$a = a_m \cdot \frac{K \cdot C(Cd^{2+})}{1 + K \cdot C(Cd^{2+})} \quad (1)$$

де a – адсорбція, a_m – ємність моношару, K – константа адсорбційної рівноваги, $C(Cd^{2+})$ – рівноважна концентрація іонів кадмію. Лінеаризована форма рівняння Ленгмюра має вигляд:

$$\frac{C(Cd^{2+})}{a} = \frac{1}{K \cdot a_m} + \frac{1}{a_m} \cdot C(Cd^{2+}) \quad (2).$$

Емпіричне рівняння Фрейндліха застосовується для описання адсорбції на неоднорідних поверхнях в області середніх заповнень:

$$a = K_F \cdot C(Cd^{2+})^{1/n} \quad (3),$$

де K_F і n – константи рівняння Фрейндліха. Лінеаризована форма рівняння Фрейндліха має вигляд:

$$\ln a = \ln K_F + \frac{1}{n} \cdot \ln C(Cd^{2+}) \quad (4).$$

Рівняння Дубініна-Радушкевича в лінеаризованому вигляді є таким:

$$\lg a = \lg a_{m(DR)} - K_{DR} \cdot \left(\lg \frac{C_m}{C(Cd^{2+})} \right)^2 \quad (5),$$

де $K_{DR} = 2.3 \cdot \left(\frac{RT}{E} \right)^2$ – константа рівняння Дубініна-Радушкевича, E – енергія адсорбції, $C_m = 13,83$ моль/л – розчинність нітрату кадмію у воді.

Одержані дані адсорбції іонів Cd^{2+} на ГСГД добре описуються рівнянням Ленгмюра (рис. 3.5 а). Оцінка ємності моношару дає лише $7,51 \cdot 10^{-5}$ моль/г, що

пов'язано з малим вмістом функціональних груп на поверхні ГСГД. Константа адсорбційної рівноваги (K) дорівнює $5,38 \cdot 10^3$ л/моль, що є достатньо великим значенням. Залежність в координатах лінеаризованої форми рівняння Ленгмюра для ГСГДох є нелінійною (рис. 3.5 б). Визначення ємності моношару за лінійною ділянкою дає величину $6,1 \cdot 10^{-4}$ моль/г, що майже на порядок перевищує ємність моношару для ГСГД. Константи адсорбційної рівноваги для ГСГДох має величину $4,05 \cdot 10^4$ л/моль, що вказує на утворення міцних комплексів іонів Cd^{2+} з функціональними групами поверхні.

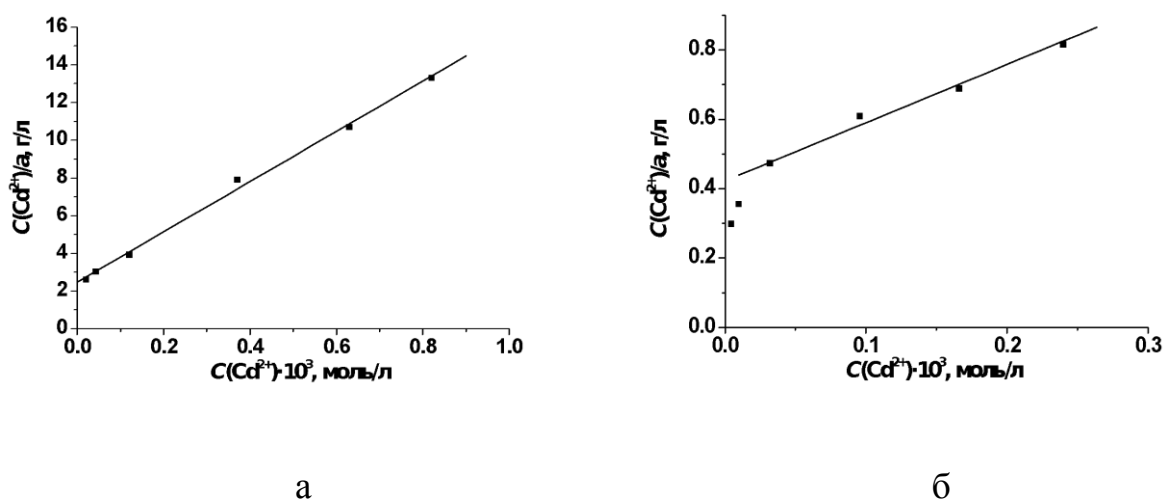


Рис. 3.5. Ізотерми адсорбції іонів Cd^{2+} в лінеаризованих координатах рівняння Ленгмюра для ГСГД (а) і ГСГДох (б).

Нелінійна залежність для ГСГДох (рис. 3.5 б) може виникати внаслідок наявності різних за енергією поверхневих адсорбційних центрів. Дійсно, при окисненні азотною кислотою на поверхні вуглецевих матеріалів можуть утворюватися різні функціональні групи: карбоксильні, фенольні, ангідридні, лактонні тощо.

Аналіз початкової ділянки ізотерми, тобто припущення, що на поверхні ГСГДох є лише центри високої адсорбційної здатності дає такі оціночні значення: $a_m=1 \cdot 10^{-4}$ моль/г, $K=4 \cdot 10^5$ л/моль. Перші порції іонів Cd^{2+} (до $1 \cdot 10^{-4}$ моль/г) будуть адсорбуватися на найбільш вигідних адсорбційних центрах. Константа адсорбції на цих центрах буде на порядок вищою, ніж на інших. Отже, адсорбція іонів Cd^{2+} є дуже чутливою до стану вуглецевої поверхні, важливим завданням є створення специфічних адсорбційних центрів.

На рис. 3.6 наведено ізотерми адсорбції іонів Cd^{2+} на вихідному та окисненому ВВ. З рис. 3.6 видно, що окиснення поверхні ВВ, як і у випадку АВ, призводить до значного збільшення адсорбції іонів Cd^{2+} . Порівняно з ГСГД, адсорбційна здатність ВВ є більшою, так само, Busox переважає за адсорбційною здатністю ГСГДох.

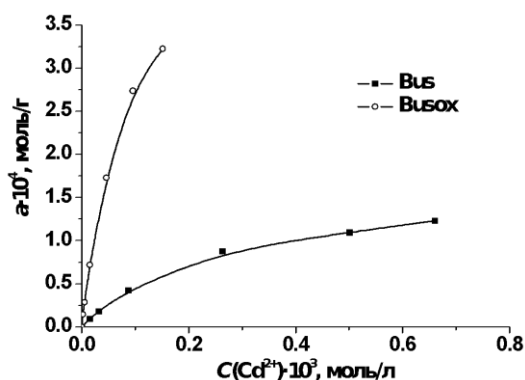


Рис. 3.6. Ізотерми адсорбції іонів Cd^{2+} на вихідному та окисненому ВВ.

Як видно з рис. 3.7, ступінь вилучення іонів Cd^{2+} для Bus складає 30-60 % в залежності від концентрації Cd^{2+} . Окиснення Bus значно збільшує ступінь вилучення, який для Busox знаходиться в інтервалі 84-94%. Більший вплив окиснення на адсорбційну здатність у випадку Busox, порівняно з ГСГДох, можна пояснити наявністю великої кількості вузьких мікропор в структурі Bus.

Отже, ключовими факторами, які призводять до зростання адсорбційної здатності сорбенту є наявність мікропористої поверхні та функціональних полярних груп.

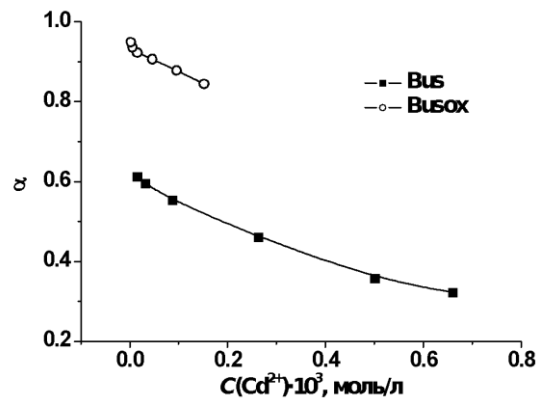


Рис. 3.7. Залежності степеня вилучення від рівноважної концентрації іонів Cd^{2+} для вихідного та окисненого ВВ.

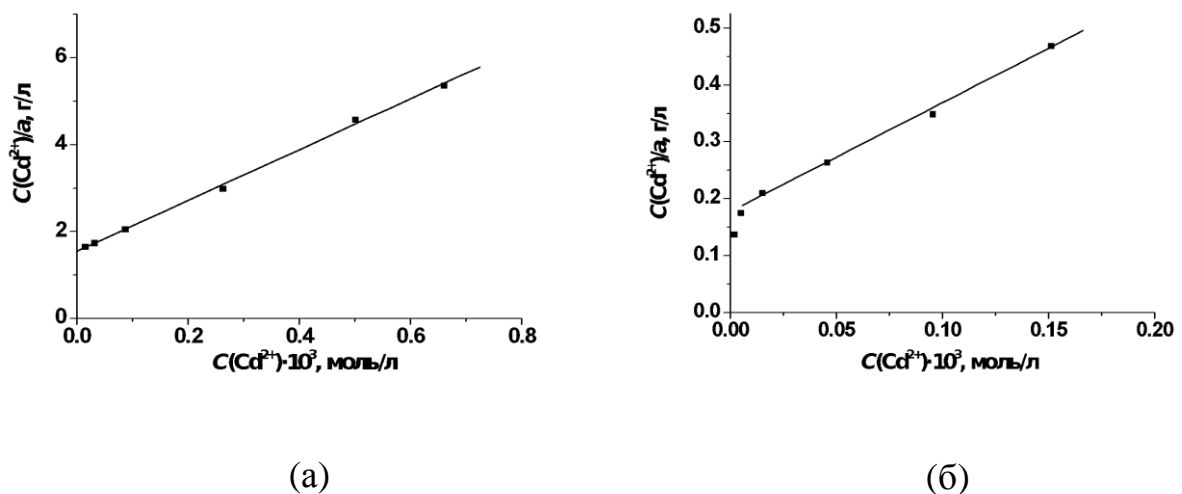


Рис. 3.8. Ізотерми адсорбції іонів Cd^{2+} в лінеаризованих координатах

рівняння Ленгмюра для Bus (а) і Busox (б).

Одержані дані адсорбції іонів Cd^{2+} на Bus добре описуються рівнянням Ленгмюра (рис. 3.8 а). Оцінка ємності моношару дає $1,7 \cdot 10^{-4}$ моль/г, що в 2,2 рази більше ємності ГСГД. Константа адсорбційної рівноваги для Bus дорівнює $3,8 \cdot 10^3$ л/моль, що в 1,4 рази менше ніж для ГСГД. Більша ємність для Bus, порівняно з ГСГД, пояснюється більшим внеском вузьких мікропор в поруванні структуру у випадку Bus. Дещо менша константа адсорбційної рівноваги для Busox обумовлена меншою концентрацією поверхневих функціональних груп, порівняно з ГСГДох. Залежність в координатах лінеаризованої форми рівняння Ленгмюра для Busox є нелінійною (рис. 3.8 б). Окиснення Bus призводить до зростання ємності моношару в 3 рази, до $5,2 \cdot 10^{-4}$ моль/г. Константи адсорбційної рівноваги для Busox, порівняно з Bus, зростає в 2,8 рази до $1,08 \cdot 10^4$ л/моль, що пов'язано з утворення кисневмісних функціональних груп, які міцно зв'язують іони Cd^{2+} . Таким чином, окиснення поверхні як АВ, так і ВВ призводить до суттєвого збільшення їх адсорбційної здатності у відношенні до іонів Cd^{2+} . Згідно моделі Ленгмюра, в результаті окиснення збільшується ємність моношару та зростає спорідненість вуглецевої поверхні щодо адсорбції іонів Cd^{2+} .

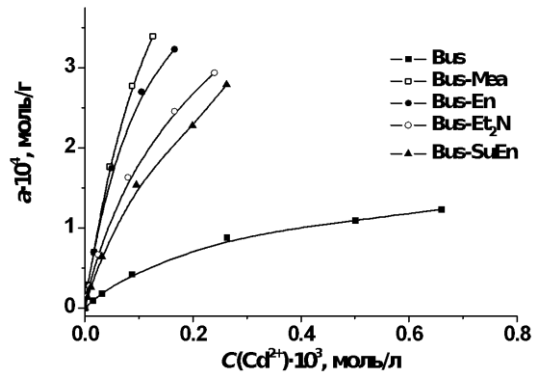


Рис. 3.9. Ізотерми адсорбції іонів Cd^{2+} на вихідному та амінованих ВВ.

На рис. 3.9 наведено ізотерми адсорбції іонів кадмію Cd^{2+} на вихідному та амінованих зразках Bus. З рис. 3.9 видно, що амінування, як і окиснення поверхні, призводить до значного збільшення адсорбції іонів Cd^{2+} . Амінування, порівняно з окисненням є більш м'якою обробкою і не призводить до руйнування поверхні та поруватої структури ВВ.

Залежність α від концентрації іонів Cd^{2+} , як видно, має обернену залежність (рис. 3.10). Ступінь вилучення іонів Cd^{2+} для амінованих зразків Bus перевищує 72%. Найкращі сорбційні властивості мають Bus-Mea і Bus-En, для яких при малих концентраціях Cd^{2+} досягається ступень його вилучення в 95%. Зразки Bus-Et₂N і Bus-SuEn мають меншу адсорбційну здатність, але і для них максимальний ступінь вилучення іонів Cd^{2+} перевищує 90 і 85%, відповідно. Отже, амінування є ефективним методом функціоналізації поверхні ВВ. Цей метод дозволяє одержати сорбенти, що мають значну адсорбційну здатність у вилученні іонів Cd^{2+} з водних розчинів.

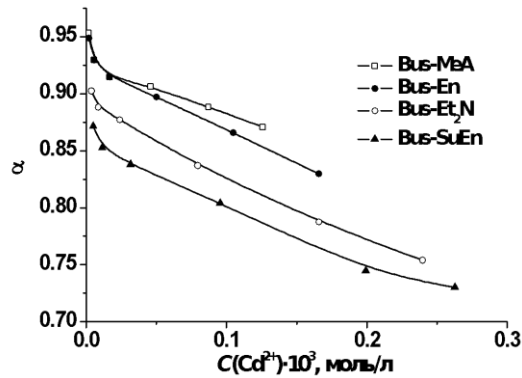


Рис. 3.10. Залежності ступеня вилучення від рівноважної концентрації іонів Cd^{2+} для амінованих ВВ.

Залежності в координатах лінеаризованої форми рівняння Ленгмюра для амінованих зразків ВВ є нелінійними (рис. 3.11). Як видно, ємності моношару для амінованих зразків складають $4,4-7,2 \cdot 10^{-4}$ моль/г і зменшується в ряду Bus-MeA > Bus-En > Bus-Et₂N > Bus-SuEn (табл. 3.4). Таке зменшення можна пояснити збільшенням розміру відповідних молекул амінів, що призводить, імовірно, до блокування частини пор. Константа адсорбційної рівноваги зростає від $5,5 \cdot 10^3$ до $1,0 \cdot 10^4$ л/моль в ряду Bus-SuEn < Bus-Et₂N < Bus-MeA < Bus-En. Зростання адсорбційної здатності пояснюється кращою доступністю атома азоту для зв'язування іонів Cd^{2+} . Найкращі адсорбційні властивості має Bus-En, в складі етилендіаміну наявні 2 атоми азоту, які забезпечують ефективне зв'язування іонів Cd^{2+} (табл. 3.4).

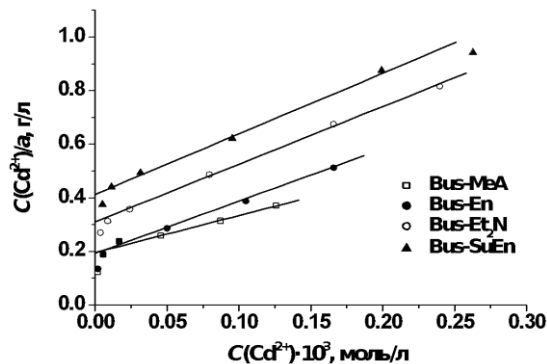


Рис. 3.11. Ізотерми адсорбції іонів Cd^{2+} в лінеаризованих координатах рівняння Ленгмюра для амінованих зразків Bus.

Оскільки адсорбція іонів кадмію Cd^{2+} на амінованих та окиснених зразках ВМ незадовільно описуються рівнянням Ленгмюра, для описання даних адсорбції були застосовані рівняння Фрейндліха та Дубініна-Радускевича. Рівняння Фрейндліха є емпіричним рівнянням, яке застосовується для описання адсорбції на неоднорідній поверхні. Зокрема, це рівняння дає хороші результати при описанні адсорбції в області середніх ступенів заповнення. Рівняння Дубініна-Радускевича було запропоновано для описання адсорбції на мікропористих сорбентах, якими є АВ і ВВ.

Таблиця 3.4. Результати моделювання адсорбції іонів кадмію Cd^{2+} за допомогою рівнянь Ленгмюра, Фрейндліха і Дубініна-Радускевича

Зразок	Рівняння Ленгмюра		Рівняння Фрейндліха		Рівняння Дубініна-Радускевича	
	$a_m \cdot 10^4$,	$K \cdot 10^{-3}$,	K_F	n	$a_m(DR) \cdot 10^3$,	E ,

	МОЛЬ/Г	Л/МОЛЬ			МОЛЬ/Г	кДж/МОЛЬ
ГСГД	0.75	5.38	0.004	1.80	0.67	15.6
ГСГДох	6.29	3.67	0.175	1.32	0.99	14.2
Bus	1.71	3.79	0.021	1.46	2.44	14.3
Busох	5.23	10.80	0.250	1.35	12.39	14.7
Bus-Mea	7.23	7.06	0.346	1.30	14.35	14.6
Bus-En	5.13	10.10	0.200	1.38	10.74	14.9
Bus-Et ₂ N	4.65	6.94	0.159	1.35	9.73	14.4
Bus-SuEn	4.42	5.47	0.173	1.30	10.07	14.0

На рис. 3.12 наведено результати застосування рівняння Фрейндліха для описання адсорбції іонів Cd^{2+} на всіх досліджених зразках ВМ. Як видно, модель Фрейндліха не в повній мірі відповідає експериментальним даним, особливо помітна невідповідність для вихідних ГСГД та Bus (рис. 3.12 а). Для амінованих Bus рівняння Фрейндліха є більш адекватним, але в області великих концентрацій іонів кадмію Cd^{2+} спостерігається відхилення залежностей від лінійності (рис. 3.12 б).

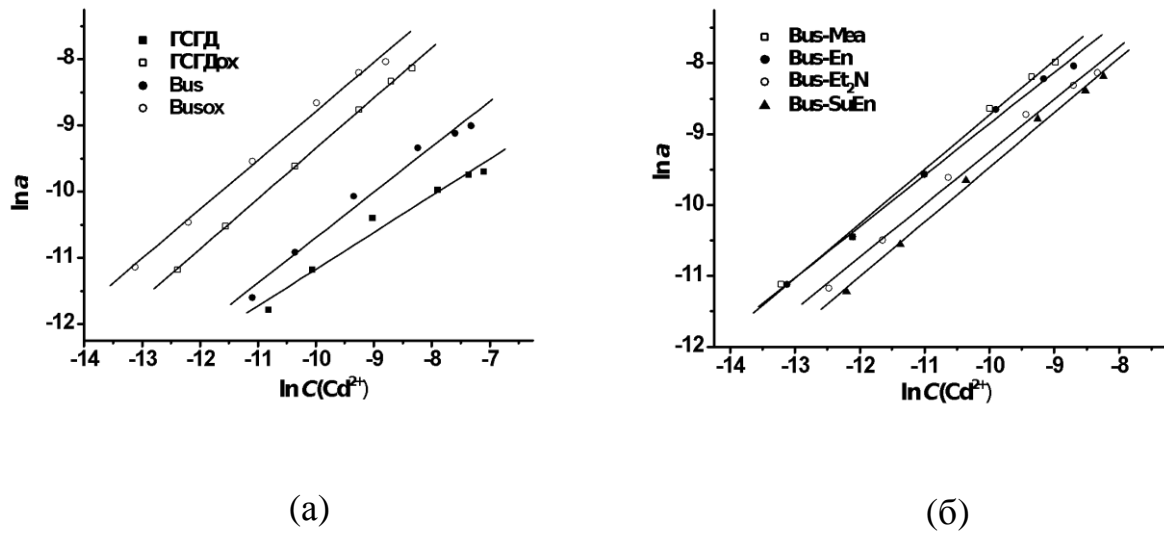


Рис. 3.12. Ізотерми адсорбції іонів Cd^{2+} в лінеаризованих координатах рівняння Фрейндліха. (а) – ГСГД, ГСГДрх, Bus і Busox; (б) – Bus-Mea, Bus-En, Bus-Et₂N і Bus-SuEn.

Константа рівняння Фрейндліха, визначена з лінійних залежностей, має найбільші значення для Bus-Mea, Busox і Bus-En, що корелює з даними, одержаними при застосуванні рівняння Ленгмюра (табл. 3.4). Значення n у випадку модифікованих зразків ВМ знаходяться в інтервалі 1,30-1,38. Приблизно однакові значення параметру n можна пояснити подібною взаємодією іонів Cd^{2+} з поверхнею ВМ. Разом з тим, рівняння Фрейндліха є емпіричним, і зробити більш глибокі висновки щодо механізму адсорбції іонів Cd^{2+} в поверхневому шарі модифікованих ВМ неможливо.

На рис. 3.13 наведено результати застосування рівняння Дубініна-Радускевича для описання адсорбції іонів Cd^{2+} всіх досліджених зразках ВМ. Як видно, модель Дубініна-Радускевича добре описує експериментальні дані.

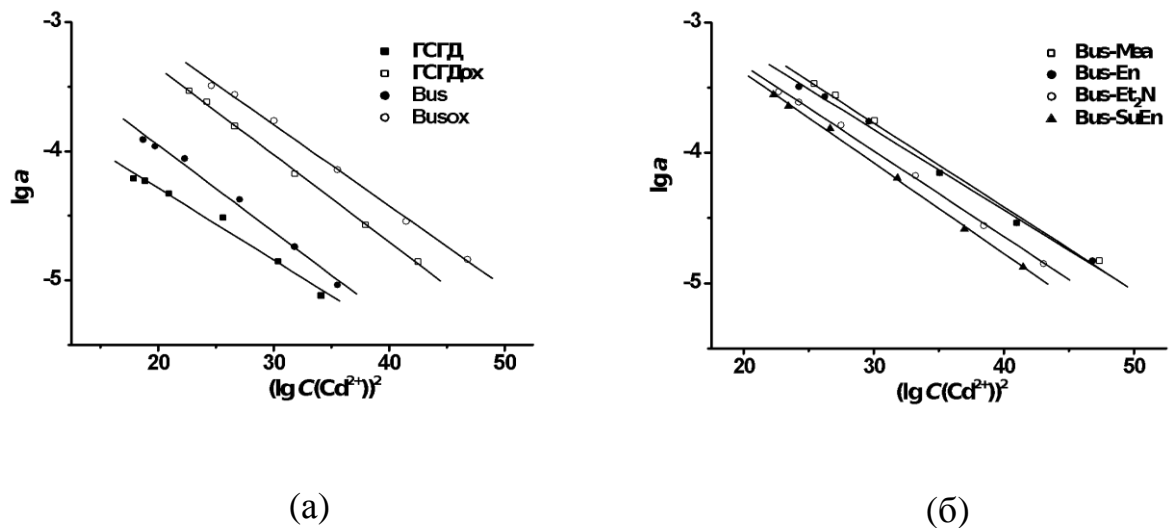


Рис. 3.13. Ізотерми адсорбції іонів Cd^{2+} в лінеаризованих координатах рівняння Дубініна-Радушкевича. (а) – ГСГД, ГСГДох, Bus і Busox; (б) – Bus-Mea, Bus-En, Bus-Et₂N і Bus-SuEn.

Енергія адсорбції, визначена з константи рівняння Дубініна-Радушкевича, має практично однакові значення для всіх досліджених зразків. Це можна пояснити дуже подібною поруватою структурою всіх зразків, яка включає, в основному, мікропори. Максимальна ємність поверхневого шару щодо адсорбції іонів Cd^{2+} суттєво залежить від модифікування поверхні. Мінімальні значення $a_m(\text{DR})$ спостерігаються для зразків ГСГД, ГСГДох і Bus. Для них $a_m(\text{DR})$ знаходиться в інтервалі $0,67-2,44 \cdot 10^3$ моль/г. Окиснення та амінування Bus призводить до зростання $a_m(\text{DR})$ в 4-5 разів. Зразками, що мають найбільші значення $a_m(\text{DR})$ є Busox і Bus-Mea. Таким чином, згідно моделі Дубініна-Радушкевича, модифікування поверхні призводить до покращення адсорбції іонів Cd^{2+} завдяки збільшенню кількості адсорбційних центрів, а не зростанню енергії адсорбції. Така ситуація, з практично однаковою енергією адсорбції характерна для мікропор, де дуже близьке розташування стінок пор і є причиною значного адсорбційного потенціалу. У зв'язку з цим виникає ще одне

питання – яким чином можуть досягатися значення $a_m(\text{DR})$ $10-14 \cdot 10^3$ моль/г? Навіть для дуже окиснених зразків досягти такої граничної концентрації поверхневих груп є неможливо. У випадку амінованих зразків концентрація аміногруп є порівняно невеликою і не перевищує значення, що в 10-15 менше за визначені $a_m(\text{DR})$. Найбільш правдоподібним, згідно моделі Дубініна-Радущкевича, механізмом є адсорбція іонів Cd^{2+} в мікропорах, а функціональні аміногрупи є центрами такої адсорбції. Наявність аміногруп біля входу в мікропору буде сприяти її повному заповненню іонами Cd^{2+} , що і призводить до значного збільшення величини $a_m(\text{DR})$.

ВИСНОВКИ

1. Встановлено, що модифікування поверхні вуглецевих матеріалів нітратною кислотою та амінами за запропонованими методиками забезпечує введення в поверхневий шар ВМ до 3,5 ммоль/г О-вмісних та до 1 ммоль/г N-вмісних груп. Концентрація груп визначається текстурними характеристиками та природою вихідних вуглецевих матеріалів.
2. Дослідження температурних залежностей втрати маси (ТГА) та продуктів розкладу (ТПДМС) свідчать про достатню термічну стійкість зразків, а високі температури десорбції підтверджують ковалентне закріплення О- та N-вмісних груп на поверхні ВМ.
3. З використанням різних математичних моделей проаналізовано адсорбцію йонів Кадмію на модифікованих зразках ВВ і АВ і показано, що ефективність адсорбції визначається наявністю мікропор та функціональних полярних поверхневих груп. Таким чином, окиснені та аміновані вуглецеві матеріали є перспективними сорбентами для вилучення йонів Кадмію з водних розчинів.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Diez, N.; Alvarez, P.; Granda, M.; Blanco, C.; Santamaria, R.; Menendez, R. A novel approach for the production of chemically activated carbon Fibers. *Chemical Engineering Journal*. 2015, 260, 463–468.
2. Бервено, В.П.; Брюховецкая, Л.В.; Наймушина, Т.М.; Созинов, С.А.; Додонов, В.Г.; Пугачов, В.М.; Щукин, Л.И. Нанотекстура углеродного волокна из пека. *Химия в интересах устойчивого развития*. 2005, 13, 423-426.
3. Mora, E.; Blanco, C.; Prada, V.; Santamaria, R.; Granda, M.; Menendez, R. A study of pitch-based precursors for general purpose carbon fibres. *Carbon*. 2002, 40, 2719–2725.
4. Мелешко, А.И.; Половников, С.П. Углерод, углеродные волокна, углеродные композиты; «Саенс-пресс»: Москва, 2007; сс 192.
5. Синдо, А. Карбонизация полимеров и получение карбоновых волокон. *Ж. Успехи химии*. 1973, XLII, вып. 2, 301-322.
6. Перепелкин, К.Е. Структура и свойства волокон; *Химия*: Москва, 1985; сс 208
7. Справочник: Углерод-углеродные композиционные материалы; *Металлургия*: Москва, 1994.
8. Варшавский, В.Я. Углеродные волокна; «ВИНИТИ»: Москва, 2007; сс 500.
9. Donnet, J.-B.; Wang, T.K.; Peng, J.C.M. *Carbon Fibers*; Geneva, Switzerland, 1998; pp 572.
10. Morgan, P. *Carbon Fibers and Their Composites*; CRC Press Taylor & Francis Group, 2005; pp 1131.
11. Afanasyeva, N.I.; Jawhari, T.; Klimenko, I.V.; Zhuravleva, T.S. Micro-Raman spectroscopic Measurementon carbon fiber. *Vibrational Spectroscopy*. 1996, 11, 79-83.

12. Потапов, А.М. Перспективы использования углерод-углеродных композиционных материалов на основе вискозных углеродных волокон для потребностей ракетно-космической техники - ВАНТ, No5(99), 152-156, 2015.
13. Романенко, А.В.; Симонов, П.А. Углеродные материалы и их физико-химические свойства; «Калвис»: Москва, 2007
14. Bansal R.C., Donnet J-B., Stoeckli F. Active carbon. – New York, Basel: Marcel Dekker, 1988. – 449 p.
15. Tang Z., Liu S., Wang E., Dong S. Preparation, structures and electrochemistry of a new polyoxometalate/based organic/inorganic film on carbon surfaces // Langmuir. – 2000. – Vol.16. – P.5806-5813.
16. Rodriguez-Reinoso F., Molina-Sabio M. Textural and chemical characterization of microporous carbons // Adv. in Colloid and Interface Sci. – 1998. – V.76-77. -P. 271-294.
17. Gomez-Serrano V., Acedo-Ramos M., Lopez-Peinado A.J., Valenzuela-Calahorra C. Stability towards heating and outgassing of activated carbon oxidized in the liquid-phase // Thermochemica Acta. – 1991. – Vol.176. – P. 129-140.
18. Boehm H.P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons // Carbon. – 1994. – Vol.32, №5. – P. 759-769.
19. Venosta, L.; Bracamonte, M.V.; Rodríguez, M.C.; Jacobo, S.E.; Bercoff, P.G. Comparative Studies of hybrid functional materials based on different carbon structures decorated with nano-magnetite. Suitable applications platforms for enzyme-free electrochemical sensing of hydrogen. Sensors and Actuators B: Chemical. 2017, 248, 460-469.
20. Subramanian, N.P.; Li, X.; Nallathambi, V.; Kumaraguru, S.P.; Colon-Mercado, H.; Wu, G.; Lee, J.-W.; Popov, B.N. Nitrogen-modified carbon based catalysts for oxygen reduction reaction in polymer electrolyte membrane fuel cells. Journal of Power Sources. 2009, 188, 38–44.

21. Zheng, Y.; Jiao, Y.; Li, L.H.; Xing, T.; Chen, Y.; Jaroniec, M. and Qiao, S.Z. Toward Design of Synergistically Active Carbon-Based Catalysts for Electrocatalytic Hydrogen Evolution. *AcsNANO*. 2014, 8, NO. 5, 5290–5296.
22. Kuang, Y.; Islam, N.M.; Nabaie, Y.; Hayakawa, T. And Kakimoto, M. Selective Aerobic Oxidation of Benzylic Alcohols Catalyzed by Carbon-Based Catalysts: A Nonmetallic Oxidation System. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2010, 49, 436 – 440.
23. Dejong, K.P. and Geus, J.W. Carbon Nanofibers: Catalytic Synthesis and Applications. *CATAL. REV.—SCI. ENG.* 2000, 42(4), 481–510.
24. Liang, Y.; Li, Y.; Wang, H.; Zhou, J.; Wang, J.; Regier, T. And Dai, H. Co_3O_4 nanocrystals on graphene as a synergistic catalyst for oxygen reduction reaction. *Nature Materials*. 2011, 10, 780-786.
25. Xiao, P.-W.; Meng, Q.; Zhao, L.; Li, J.-J.; Wei, Z.; Han, B.-H. Biomass-derived flexible porous carbon materials and the applications in super capacitor and gas adsorption. *Materials&Design*. 2017, 129, 164–172.
26. Chemical Modification of the Inner Walls of Carbon Nanotubes by HNO_3 Oxidation / T. Kyotani, S. Nakazaki, W.-H. Xu, A. Tomita // *Carbon*. 2001. V. 39. P. 782 – 785.
27. Oxidation of Multiwalled Carbon Nanotubes by Nitric Acid / I. D. Rosca, F. Watari, M. Uo, T. Akasaka // *Carbon*. 2005. V. 43. P. 3124 – 3131.
28. The Surface Acidity of Acid Oxidised Multi-walled Carbon Nanotubes and the Influence of In-situ Generated Fulvic Acids on their Stability in Aqueous Dispersions / Z. Wang, M. D. Shirley, S. T. Meikle et al. // *Carbon*. 2009. V. 47. P. 73 – 79. 22
29. Multiwalled Carbon Nanotubes for Liquid-Phase Oxidation. Functionalization, Characterization, and Catalytic Activity / G. Ovejero, J. L. Sotelo, M. D. Romero et al. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2006. V. 45. P. 2206 – 2212.

30. Glebova N. V., Nechitailov A. A. Functionalization of the Surface of Multiwalled Carbon Nanotubes // *Technical Physics Letters*. 2010. V. 36, N 10. P. 878 – 881.
31. Chemical Oxidation of Multiwalled Carbon Nanotubes / V. Datsyuk, M. Kalyva, K. Papagelis et al. // *Carbon*. 2008. V. 46. P. 833 – 840.
32. Oxidation Behavior of Multiwall Carbon Nanotubes with Different Diameters and Morphology / I. Mazov, V. L. Kuznetsov, I. A. Simonova et al. // *Applied Surface Science*. 2012. V. 258. P. 6272 – 6280.
33. The Efficiency of the Oxidation of Carbon Nanofibers with Various Oxidizing Agents / A. Rasheed, J. Y. Howe, M. D. Dadmun, P. F. Britt // *Carbon*. 2007. V. 45. P. 1072 – 1080.
34. H₂SO₄/HNO₃/HCl–Functionalization and its Effect on Dispersion of Carbon Nanotubes in Aqueous Media / A. G. Osorio, I. C. L. Silveira, V. L. Bueno, C. P. Bergmann // *Applied Surface Science*. 2008. V. 255. P. 2485 – 2489.
35. Reactivity of Different Kinds of Carbon During Oxidative Purification of Catalytically Prepared Carbon Nanotubes / K. Hernadi, A. Siska, L. Thiên-Nga et al. // *Solid State Ionics*. 2001. V. 141–142. P. 203 – 209.
36. Kim Y. T., Mitani T. Oxidation Treatment of Carbon Nanotubes: an Essential Process in Nanocomposite with RuO₂ for Supercapacitor Electrode Materials // *Appl. Phys. Lett.* 2006. V. 89. P. 033107.
37. Study on the Chemical Modification of the Walls of Carbon Nanotubes by K₂Cr₂O₇ and HNO₃ / H. Zhou, T. Gu, D. Yang et al. // *Advanced Material Research*. 2011. V. 197–198. P. 571 – 574.
38. Nondestructive and High-recovery-yield Purification of Singlewalled Carbon Nanotubes by Chemical Functionalization / Y. Lian, Y. Maeda, T. Wakahara et al. // *J. Phys. Chem. B*. 2004. V. 108. P. 8848 – 8854.
39. Chemistry of Carbon Nanotubes / T. Lin, V. Bajpai, T. Ji, L. Dai // *Aust. J. Chem.* 2003. V. 56. P. 635 – 651.

40. Кирикова М. Н. Физико-химические свойства функционализированных многостенных углеродных нанотрубок: автореф. дис... канд. хим. наук. М., 2009. 24 с.
41. Surface Studies of Hydroxylated Multi-Wall Carbon Nanotubes / R. H. Bradley, K. Cassity, R. Andrews et al. // *Applied Surface Science*. 2012. V. 258. P. 4835 – 4843.
42. Дьячкова Т.П. Ткачев А.Г. Методы функционализации и модифицирования углеродных нанотрубок; «Спектр»: Москва, 2013
43. Boudou J.P., Chehimi M., Broniek E.; Siemieniewska, T.; Bimer, J. Adsorption of H₂S or SO₂ on an activated carbon cloth modified by ammonia treatment. *Carbon*. **2003**, *41*, № 10, 1999-2007.
44. Li, K.; Ling, L.; Lu, C.; Qiao, W.; Liu, Z.; Liu, L.; Mochida, I. Catalytic removal of SO₂ over ammonia-activated carbon fibers. *Carbon*. **2001**, *39*, №12, 1803-1808.
45. Kaptejin, F.; Moulijn, J.A.; Matzner, S.; Boehm, H.P. The development to nitrogen functionality in model chars during gasification CO₂ and O₂. *Carbon*. **1999**, *37*, №7, 1143-1150.
46. Shafeeyan, M.S.; Daud, W.M.A.W.; Houshmand, A.; Arami-Niya, A. Ammonia modification of activated carbon to enhance carbon dioxide sorption: Effect of pre-oxidation. *Applied Surface Science*. **2011**, *257*, 3936-3942. ewicz, K.; Babel, K.; Ziolkowski, A.; Wachowska, H. Ammoxidation of active carbons for improvement of supercapacitor characteristics. *Electrochem. Acta*. **2003**, *48*, 1491-1498.
47. Boudou J.P., Chehimi M., Broniek E.; Siemieniewska, T.; Bimer, J. Adsorption of H₂S or SO₂ on an activated carbon cloth modified by ammonia treatment. *Carbon*. **2003**, *41*, № 10, 1999-2007.
48. Rao, M.M.; Ramesh, A.; Rao, P.C.; Seshiah, K. Removal of copper and cadmium from the aqueous solutions by activated carbon derived from Ceiba pentandra hulls. *Journal of Hazardous Materials*. **2006**, *129*, 123-129.

49. Teker, M.; Imamoglu, M.; Saltabas, O. Adsorption of Copper and admiumlons by Activated Carbon From Rice Hulls. *Turk J Chem.* **1999**, *23*, 185-191.
50. Mesquita, J.P.; Martelli, P.B. and Gorgulho, H.F.Characterization of Copper Adsorption on Oxidized Activated Carbon. *J. Braz. Chem. Soc.* **2006**, *17*, No.6, 1133-1143.
51. Yang, G.; Chen, H.; Qin, H.; Feng, Y. Amination of activated carbon for enhancing phenol adsorption: Effect of nitrogen-containing functional groups. *Applied Surface Science.* **2014**, *293*, 299– 305.
52. Cal, M.P.; Strickler, B.W.; Lizzio, A.A. High temperature hydrogen sulfide adsorption on activated carbon I. Effects of gas composition and metal addition. *Carbon*, **2000**, *38*, 1757–1765.
53. Cal, M.P.; Strickler, B.W.; Lizzio, A.A.; Gangwal, S.K. High temperature hydrogen sulfide adsorption on activated Carbon II. Effects of gas temperature, gas pressure and sorbent regeneration. *Carbon.* **2000**, *38*, 1767–1774.
54. Almarri, M. Ma, X. andSongC. Role of Surface Oxygen-Containing Functional Groups in Liquid-Phase Adsorption of Nitrogen Compoundson Carbon-Based Adsorbents. *Energy&Fuels.* **2009**, *23*, 3940–3947.