Шаймухаметова Гульназ Фларитовна. Адсорбция органических соединений на углеродных адсорбентах и их модифицированных образцах: диссертация ... кандидата Химических наук: 02.00.04 / Шаймухаметова Гульназ Фларитовна;[Место защиты: Башкирский государственный университет], 2016

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ

ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ

ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ

БАШКИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Шаймухаметова Гульназ Фларитовна

Адсорбция органических соединений на углеродных адсорбентах и их

модифицированных образцах

02.00.04. - Физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель: кандидат химических наук, доцент Валинурова Э.Р.

Уфа - 2016

СОКРАЩЕНИЯ

ВВЕДЕНИЕ

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

Углеродные адсорбционные материалы

Общие представления об углеродных материалах

Сажа

Г рафит

Фуллерены

Углеродные нановолокна Нанотрубки Активированные угли Активированные углеродные волокна

Способы получения активированных углеродных волокон и их применение

Функциональные поверхностные группы Химический состав и структура волокон Методы модифицирования углеродных материалов

Адсорбционные взаимодействия адсорбент-адсорбат Физическая адсорбция микро-мезопористыми адсорбентами Классификация адсорбентов по пористости Теория адсорбции. Типы изотерм адсорбции Теория мoномoлeкулярнoй адcopбции.

Уpaвнeниe Лeнгмюpa

ТЄОРИЯ объемного запол^ния микропор.

Урaвнeниe Дубининa-Рaдушкeвичa

Применение различных теорий для описания адсорбции органических соединений на углеродных материалах Адсорбция органических соединений на углеродных материалах

5

6

12

12

12

13

14

15

16

17

19

20

24

25

27

30

30

34

34

35

36

39

39

44

Адсорбция органических соединений из жидких сред Адсорбция органических соединений из газовых сред

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Адсорбенты, реактивы, аппаратура 48

2.2. Подготовка адсорбентов к исследованию 50

2.2.1. Методики модифицирования поверхности активированного 51 углеродного волокна

2.2.2. Методики исследования характеристик адсорбентов 52

2.3. Условия проведения исследований методом обращенной 53 газовой хроматографии

2.3.1. Методики расчета данных, полученных с помощью 54 обращенной газовой хроматографии

2.4. Условия проведения исследований методом 57 высокоэффективной жидкостной хроматографии

2.4.1. Методики исследования сорбционной активности 57 адсорбентов по фенолам и анилинам

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Углеродные адсорбенты 62

3.2. Исследование взаимодействий некоторых органических 65 соединений с углеродными волокнами и углями методом обращенной газовой хроматографии

3.3. Связь термодинамических параметров адсорбции с 82 природой поверхности адсорбентов и структурой адсорбирующихся молекул

3.4. Адсорбция фенолов и анилинов углеродными волокнами и 88 углями из воды в статическом режиме

3.4.1. Изотермы адсорбции фенола и его производных на 88 углеродных адсорбентах

3.4.2. Изотермы адсорбции производных анилина на углеродных 103 адсорбентах

3.5. Кинетические закономерности адсорбции анилинов на 113 активированном углеродном волокне УВИС-АК и углях БАУ-А, СПДК-27МД

3.6. Адсорбция о-нитрофенола на активированном углеродном 118

волокне УВИС-АК и угле БАУ-А в динамическом режиме ВЫВОДЫ 120

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ 122

**ВЫВОДЫ**

1. **Проведена оценка термодинамических параметров адсорбции предельных и ароматических углеводородов, спиртов, сложных эфиров, кетонов и нитрилов на активированном углеродном волокне марки УВИС-АК и его модифицированных наночастицами серебра, азотной кислотой и меламином образцах.**
   1. **В условиях обращенной газовой хроматографии определены удельные удерживаемые объемы тест-сорбатов на углеродных волокнах и их модифицированных образцах. Установлено, что максимальные значения удельных удерживаемых объемов характерны для ароматических и предельных углеводородов. Удерживание тест-сорбатов углеродными адсорбентами уменьшается в ряду: АУВмеламин > АУВ, АУВ-Аg > БАУ-А > ОАУВазотн.**
   2. **Впервые изучены адсорбционные свойства углеродных волокон, модифицированных наночастицами серебра и меламином. Построены изотермы адсорбции органических соединений с различной поляризуемостью молекул, рассчитаны их термодинамические параметры адсорбции. Показано, что изотермы адсорбции тест-сорбатов имеют вид изотерм I типа и спрямляются в координатах уравнения Ленгмюра.**
   3. **Впервые проведена оценка вклада различных типов межмолекулярных взаимодействий адсорбент-адсорбат с поверхностью модифицированных и не модифицированных углеродных волокон УВИС-АК, активированных углей БАУ- А, СПДК-27МД. Установлено, что в адсорбцию тест-сорбатов на углеродных адсорбентах основной вклад вносят дисперсионные взаимодействия. При модифицировании углеродных волокон азотной кислотой, меламином и наночастицами серебра индукционно-ориентационные и донорно-акцепторные вкладці взаимодействий возрастают в 2-3 раза.**
2. **Изучены кинетические и диффузионные закономерности адсорбции фенола,** п-, **о-нитрофенолов,** п-, **о-хлорфенолов, о-метилфенола,** 2,6- **и** 3,5- **диметилфенолов, 2,4-динитро-, 2,4-дихлорфенолов,** о-, п-, **м-нитроанилинов,** о-, п-, **.и-хлоранилинов,** 2,4**-динитроанилина из воды на активированном углеродном волокне УВИС-АК и его модифицированных образцах.**
   1. **Выявлено, что при статической адсорбции фенолов и анилинов из водного раствора реализуются две модели адсорбции. Сначала формируется монослойное покрытие открытых пор адсорбентов (модель Ленгмюра), а далее из- за наложения дисперсионных потенциалов в оставшихся узких зазорах происходит спонтанное заполнение пор адсорбентов молекулами адсорбатов (модель Дубинина-Радушкевича). Емкость монослоя (по Ленгмюру) для производных фенола меняется от 1,3 до 11,4 ммоль/г; для анилинов - от 3,6 до 7,9 ммоль/г. Стандартное изменение энергии Гиббса для фенолов составляет 18 - 30 кДж/моль, для анилинов - 21-28 кДж/моль.**
   2. **Определение кинетических и диффузионных характеристик показало, что процесс адсорбции нитроанилинов носит внутридиффузионный характер и удовлетворительно описывается уравнением псевдовторого порядка.**
   3. **Исследование адсорбции фенолов и анилинов в динамических условиях подтвердило внутридиффузионный характер процесса и показало преимущество волокнистых углеродных адсорбентов перед зерненными.**
3. **Активированное углеродное волокно марки «УВИС-АК» и его модифицированный наночастицами серебра образец рекомендуется использовать для извлечения производных фенола и анилина из водных сред. Углеродные волокна, модифицированные меламином и наночастицами серебра, могут быть рекомендованы для концентрирования органических соединений различной природы из газо-воздушных сред.**