

Научная статья

УДК 544.723.212+544.723.214

<http://doi.org/10.17072/2223-1838-2025-2-100-107>

Адсорбция неонла АФ 9-9 на поверхности интеркалированного и терморасширенного графита

Мария Андреевна Черткова, Марина Григорьевна Щербань

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Аннотация. Методом тензиометрии проведено сравнительное изучение сорбционных свойств интеркалированного и терморасширенного графита по отношению к неионогенному поверхностно-активному веществу неонл АФ 9-9, представляющему собой оксиэтилированный моноалкилфенол. Экспериментально установлено, что процесс адсорбции на обоих материалах описывается изотермой Фрейндлиха. Это свидетельствует о физическом характере сорбции и энергетической неоднородности поверхности интеркалированного и терморасширенного графитов. Так как термическая обработка приводит к значительному изменению структуры материала – образованию развитой системы микропор и увеличению удельной поверхности – терморасширенный графит демонстрирует в 4 раза большую адсорбционную емкость по сравнению с интеркалированной формой. Полученные результаты имеют важное значение для разработки эффективных сорбционных методов очистки промышленных сточных вод от токсичных ПАВ.

Ключевые слова: НПАВ, модели адсорбции, неоднородность поверхности

Для цитирования: Черткова М.А., Щербань М.Г. Адсорбция неонла АФ 9-9 на поверхности интеркалированного и терморасширенного графита // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2025. Т.15, № 2. С. 100–107. <http://doi.org/10.17072/2223-1838-2025-2-100-107>

Original Article

<http://doi.org/10.17072/2223-1838-2025-2-100-107>

Adsorption of Neonol AF 9-9 on the surface of intercalated and thermally expanded graphite

Maria A. Chertkova, Marina G. Shcherban'

Perm State University, Perm, Russia

Abstract. A comparative study of the sorption properties of intercalated and thermally expanded graphite with respect to the nonionic surfactant neonol AF 9-9, which is an oxyethylated monoalkyl phenol, was carried out using the tensiometer method. It was experimentally established that the adsorption process on both materials is described by the Freundlich isotherm. This indicates the physical nature of sorption and the energy heterogeneity of the surface of intercalated and thermally expanded graphite. Since heat treatment leads to a significant change in the structure of the material – the formation of a developed system of micropores and an increase in the specific surface – thermally expanded graphite demonstrates a 4-fold greater adsorption capacity compared to the intercalated form. The results obtained are of great importance for the development of effective sorption methods for cleaning industrial wastewater from toxic surfactants.

Keywords: nonionic surfactants, adsorption models, surface heterogeneity

For citation: Chertkova, M.A. and Shcherban' (2025) Adsorption of Neonol AF 9-9 on the surface of intercalated and thermally expanded graphite, *Bulletin of Perm University. Chemistry*, vol. 15, no. 2, pp. 100–107. (in Russ.) <http://doi.org/10.17072/2223-1838-2025-2-100-107>

На сегодняшний момент одной из главных природоохранных задач является очистка сточных и питьевых вод от различных экотоксикантов. Экотоксикантом называют токсичное и устойчивое в условиях окружающей среды вещество, способное накапливаться в организмах живых существ. Присутствие таких веществ в окружающей среде вызывает гибель населяющих ее организмов, снижение иммунитета, аллергические реакции, изменение наследственности, нарушение естественного хода природных процессов.

Особую опасность представляют вещества, обладающие высокой химической устойчивостью. Подобные экотоксиканты называют персистентными[1]. К ним относят и вещества, быстро разлагающиеся в окружающей среде, но образующие новые более устойчивые продукты.

Одним из наиболее распространённых органических загрязнителей происхождения являются поверхностно-активные вещества (ПАВ), попадающие в природные водоемы с большим количеством бытовых и промышленных сточных вод. Сточные воды представляют собой сложную смесь химических веществ, концентрации которых регулярно превышают предельно допустимые нормы в десятки раз.

Основными загрязнителями выступают анионные (АПАВ) и неионогенные (НПАВ) поверхностно-активные вещества, фосфаты, хлориды, биогенные элементы (азот, фосфор) и взвешенные частицы.

АПАВ, поступающие преимущественно из бытовых моющих средств и промышленных стоков, обнаруживаются в концентрациях 5–50 мг/л при норме 0,1–0,5 мг/л, что превышает ПДК в 10–100 раз. НПАВ, характерные для косметической и текстильной промышленности,

встречаются в диапазоне 2–20 мг/л (превышение в 5–40 раз) [2]. Несмотря на обработку сточных вод на очистных сооружениях, значительная их часть все равно попадает в природные водоемы.

Нерешенными к настоящему времени остаются проблемы, связанные с использованием целого класса неионогенных ПАВ – этоксилатов алкилфенолов (или оксиэтилированный нонилфенол). Первая заключается в их устойчивости к биodeградации, а также образованию в ходе нее стойких интермедиатов, таких как нонилфенол, моно- и диэтоксилаты нонилфенола. Превышение концентрации этого класса ПАВ приводит к нарушению функций нервной системы [3].

Последние годы особое внимание уделяется углеродным сорбентам, среди которых наиболее перспективными считаются модифицированные формы графита – интеркалированного (ИГ) и терморасширенного (ТРГ). Выбор данных сорбентов обусловлен их уникальными структурными характеристиками: развитой пористой структурой, наличием кислотосодержащих функциональных групп (карбоксильной, карбонильной), высокой термической и химической стабильностью.

Главным преимуществом углеродных сорбентов является их исключительная адсорбционная емкость. Адсорбционные свойства углей в основном обусловлены микропорами, составляющими примерно 90 % всей удельной поверхности активированного угля. На ней и протекают процессы адсорбции, в основе которых лежит взаимодействие энергетически ненасыщенных атомов углерода с молекулами адсорбируемых веществ [4]. В пористой структуре активного угля (объеме микропор и мезопор)

осуществляется поглощение любых типов органических микропримесей за счет адсорбционных сил (сил поверхностного взаимодействия). Именно в объеме микропор происходит основное поглощение примесей из очищаемых сред с помощью ван-дер-ваальсовых сил неспецифического взаимодействия, то есть углеродные адсорбенты представляют собой классические наноматериалы [5].

Целью исследования было сравнение адсорбционной способности терморасширенного (ТРГ) и интеркалированного (ИГ) графитов по отношению к оксиэтилированному моноалкилфенолу неанол АФ 9-9.

Объекты и методы исследования

Объектом исследования служил оксиэтилированный моноалкилфенол (неанол АФ 9-9) производства ПАО «НКНХ» с массовой долей основного вещества 98,5%, используемый при бурении скважин, в текстильной, целлюлозно-бумажной и деревообрабатывающей промышленности, в составе смазочно-охлаждающих, гидравлических и других технологических жидкостей, в черной металлургии, в качестве активной основы для моющих средств технического назначения.

Адсорбцию изучали в интервале концентраций от 0,1 г/л до 2,0 г/л, растворы готовили на дистиллированной воде методом последовательного разбавления.

Адсорбцию измеряли в статических условиях. Масса навески сорбента составляла 0,5 г, объём жидкой фазы 25 мл. Навеску помещали в коническую колбу, приливали исследуемый раствор, смесь перемешивали на лабораторном встряхивателе в течение 30 мин. После чего раствор центрифугировали и измеряли его

поверхностное натяжение. Затем по калибровочному графику изотермы поверхностного натяжения неанола АФ 9-9 на границе жидкость–газ, полученного методом висячей капли при помощи тензиометра DSA-25E компании КРЮСС, определяли равновесную концентрацию после адсорбции и рассчитывали значение адсорбции по формуле:

$$\Gamma = \frac{C_0 - C_p}{m} \cdot V,$$

где C_0 и C_p – начальная и равновесная концентрации ПАВ, моль/л; V – объём жидкой фазы, л; m – масса сорбента, г.

Морфологию образцов интеркалированного и терморасширенного графитов, использованных в качестве адсорбентов, изучали методом электронной микроскопии «Hitachi» TM4000 с приставкой для локального микрорентгено-спектрального анализа.

Результаты и их обсуждение

Изотерма поверхностного натяжения (ИПН) неанола АФ 9-9, на границе раздела вода – воздух, которая служила калибровочным графиком для определения равновесной концентрации ПАВ, приведена на рис. 1. Полученная зависимость описывает поведение типичного мицеллообразующего ПАВ – на представленном графике можно наблюдать несколько участков, которые соответствуют формированию монослоя на поверхности жидкость–газ, переходу молекул ПАВ в раствор и образованию мицелл [6].

После контакта с адсорбентом поверхностное натяжение растворов возрастало по сравнению с исходным вследствие снижения концентрации ПАВ в растворе. Данные закономерности отражены на рис. 1.

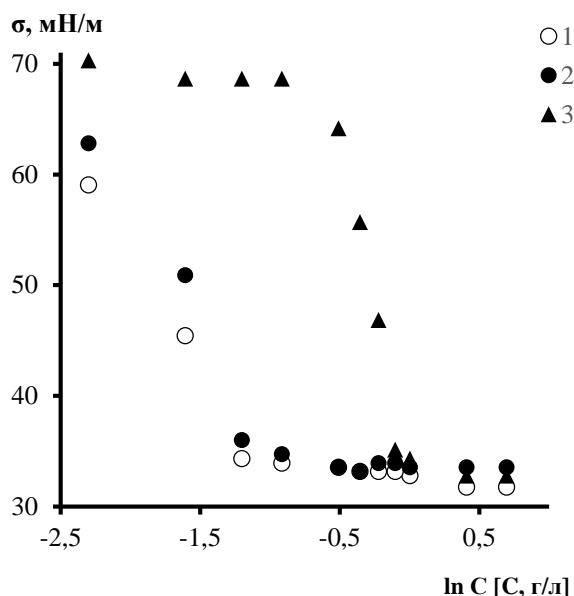


Рис. 1. Изотермы поверхностного натяжения неонла АФ 9-9 на границе раздела раствор–воздух до (1) и после адсорбции на ИГ(2) и ТРГ (3)

Неонол АФ 9-9 является неионогенным поверхностно-активным веществом и имеет в составе девять оксиэтилированных групп в качестве полярной составляющей. Гидрофобная часть молекулы представлена радикалом C_9H_{19} и бензольным кольцом. Величина гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ) ПАВ, рассчитанная по формуле Дэвиса,

$$ГЛБ = \sum (ГЛБ)_{л} + \sum (ГЛБ)_{г} + 7,$$

где $\sum (ГЛБ)_{л}$ – сумма чисел ГЛБ всех липофильных групп, $\sum (ГЛБ)_{г}$ – сумма чисел ГЛБ всех гидрофильных групп,

равен 13, что указывает на преобладание гидрофильных свойств [7]. Это означает, что неонол АФ 9-9 является эмульгатором и способен адсорбироваться на низкополярных сорбентах, таких как уголь, вытесняя с его поверхности молекулы воды за счёт образования более прочных связей с поверхностью адсорбента. Наличие атомарного кислорода в оксиэтилированных цепях неонла АФ 9-9 позволяет

образовываться водородным связям как с водой, так и с поверхностями функциональных групп адсорбента [8].

Изотермы адсорбции, рассчитанные нами на основании данных о поверхностном натяжении приведены на рис. 2.

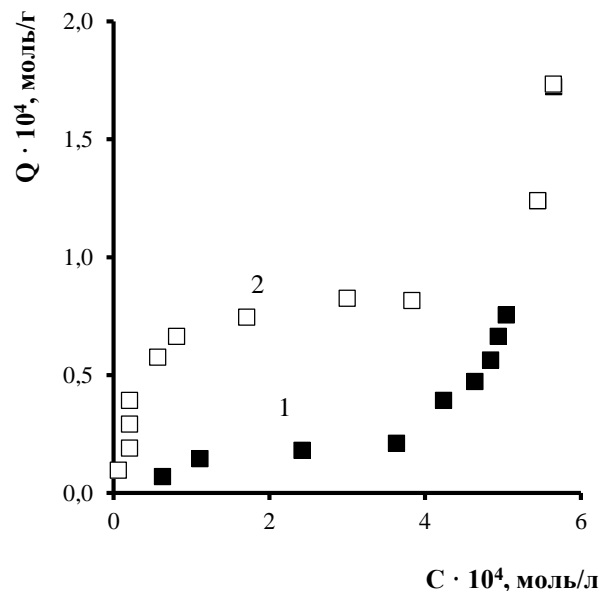


Рис. 3. Изотермы адсорбции неонла АФ 9-9 на ИГ (1) и ТРГ (2)

Они имеют сходный вид, что говорит об одинаковом механизме сорбционного процесса в случае интеркалированного и терморасширенного графитов. Участки изотерм в области концентраций до 0,4 ммоль/л отвечают лэнгмюровскому типу зависимости. Начальный подъем отвечает формированию монослоя горизонтально расположенными молекулами НПАВ, плато – изменению ориентации молекул ПАВ относительно подложки. При дальнейшем росте концентрации меняется структура адсорбционных слоёв: происходит образование полислоевых структур [9].

Как следует из приведённых зависимостей, адсорбционные процессы на терморасширенном графите протекают намного более эффективно, что связано с особенностями структуры

материалов. Морфология поверхности ИГ и ТРГ приведена на рис. 3 и 4 соответственно.

Так, интеркалированный графит (рис. 3) получают введением в межслоевое пространство кристаллической решетки графита молекул и ионов серной кислоты в присутствии окислителя, при этом происходит увеличение межслоевого расстояния углеродной матрицы.

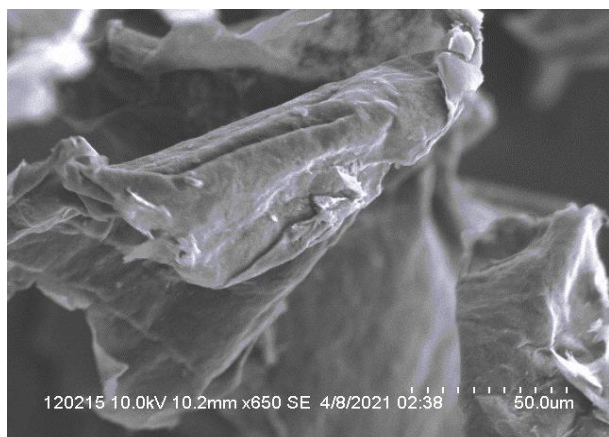


Рис. 3. Микрофотография поверхности ИГ

Терморасширенный, или вспененный графит, получают при быстром нагреве ИГ [10]. Нагрев приводит к возникновению диспергирующего давления между слоями углеродных сеток, в результате образуются червеобразные и цилиндрические частицы, которые характеризуются более развитой поверхностью (рис. 6), что является одной из причин более интенсивного протекания адсорбционных процессов.

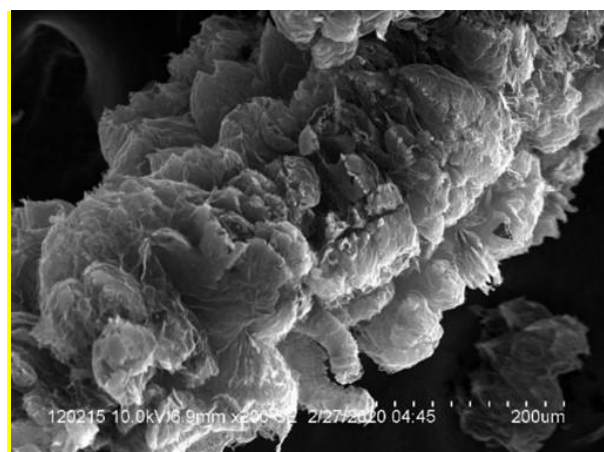


Рис. 6. Микрофотография поверхности ТРГ

Для установления механизма адсорбции изотермы адсорбции обрабатывали в линейных координатах, отвечающих моделям Фрейндлиха, Лэнгмюра, Тёмкина и Редлиха–Петерсона. Результаты обработки приведены в таблице.

Таблица

Определение механизма адсорбции неона АФ 9-9 на поверхности ИГ и ТРГ

Модели		Параметры	
		Уравнение	R ²
Фрейндлих	ИГ	$y = 0,47x^{-5,21}$	0,9732
	ТРГ	$y = 0,36x^{-6,52}$	0,9828
Лэнгмюр	ИГ	$y = 3,08x + 5,76$	0,9246
	ТРГ	$y = 1,03x + 1,66$	0,9766
Редлих – Петерсон	ИГ	$y = 0,34x + 2,34$	0,9487
	ТРГ	$y = 0,46x + 0,49$	0,8142
Темкин	ИГ	$y = 0,08x + 0,14$	0,8834
	ТРГ	$y = 0,34x + 1,04$	0,9349

Из результатов таблицы следует, что процесс адсорбции неона АФ 9-9 на ИГ и ТРГ подчиняется модели Фрейндлиха, соответствующей полислойной адсорбции на неоднородной поверхности. Константы n для ИГ и ТРГ соответственно равны 2,04 и 2,78, что превышает единицу и свидетельствует в пользу физической адсорбции.

Заключение

Процесс адсорбции неона АФ 9-9 на поверхности графита является комплексным и включает π - π -электронное взаимодействие, формирование электронодонорно-акцепторных комплексов и образование водородных связей между молекулами ПАВ и графитом [11].

Так как поверхность последнего является энергетически неоднородной, процесс описывается моделью Фрейндлиха – в первую очередь происходит заполнение активных сорбционных центров с максимальной энергией.

Константы уравнения Фрейндлиха больше единицы, поэтому адсорбция носит физический характер.

Термоудар вызывает усложнение микро-структуры материала, появление значительного количества микропор. Это приводит к увеличению площади поверхности и росту её неоднородности, что выражается в больших значениях константы n для терморасширенного графита по сравнению с интеркалированным, а также возрастанию ёмкости монослоя более чем в 4 раза.

Список источников

1. *Ахметченко З.А.* Воздействие экотоксикантов на локальный иммунитет // Актуальные вопросы экологии человека. Уфа, 2015. С. 66–69. EDN: ULBSAT
2. *Кузнецов В.В., Ефремова Е.Н., Колесникова А.В. и др.* Очистка сточных вод от поверхностно-активных веществ методами электроокисления и электрофлотации. Роль природы поверхностно-активного вещества // Гальванотехника и обработка поверхности. 2016. Т. 24, №. 4. С. 48–55. EDN: XAYPQL
3. *Грушко Я.М.* Вредные органические соединения в промышленных сточных водах. Л.: Химия, 1982. 215с.
4. Елецкий А.В. Сорбционные свойства углеродных наноструктур // Успехи физических наук. 2004. Т. 174, № 11. С. 1191–1231. <https://doi.org/10.3367/UFNr.0174.200411c.1191>
5. Фрог Б.Н., Левченко А.П. Водоподготовка. Москва: МГУ, 1996. 340 с.
6. Потапова М. В., Юсупова Р.И., Манюров И.Р. и др. Адсорбционные характеристики поликоллоидного комплекса на границе жидкость-газ // Вестник Казанского технологического университета. 2006. №. 1. С. 19–24. EDN: HAQVKC
7. Танганов Б.Б., Ангатов В.Д., Багаева Т.В. и др. Применение метода Дэвиса при определении констант диссоциации диэлектролитов // Успехи современного естествознания. 2008. №. 11. С. 7–11. EDN: KNWMXT
8. Шачнева, Е.Ю., Онькова, Д.В. Исследование закономерностей адсорбции оксиэтилированного алкилфенола на сорбентах различного происхождения // Геология, география и глобальная энергия. 2015. № 1 (56). С. 154–165. EDN: TUWHXN
9. Ролдугин В.И. Физикохимия поверхности. М. Интеллект, 2011. 568 с.
10. Финасенов А.И., Трифонов А.И., Журавлев А. М. и др. Области применения и получение терморасширенного графита // Вестник Саратовского государственного технического университета. 2004. Т. 1. №. 1 (2). С. 77–78. EDN: PIEUKR
11. Тамаркина Ю.В. Анищенко В.Н., Редько А.Н. и др. Адсорбция фенола активированными углями на основе ископаемых углей разной степени метаморфизма // Химия твердого топлива. 2021. № 3. С. 3-11. <https://doi.org/10.31857/S0023117721030105>

Информация об авторах

Черткова Мария Андреевна, студент, Пермский государственный национальный исследовательский университет (614068, г. Пермь, ул. Букирева, 15), chertkova.masha@mail.ru.

Марина Григорьевна Щербань, кандидат химических наук, доцент кафедры физической химии, Пермский государственный национальный исследовательский университет (614068, г. Пермь, ул. Букирева, 15), ma-she74@mail.ru.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов

Поступила 21 мая 2025 г; принята к публикации 21 июня 2025 г.

References

1. Akhmetchenko, Z.A. (2015) The impact of ecotoxicants on local immunity, *Current Issues in Human Ecology*, pp. 66-69 (in Russian).
2. Kuznetsov, V.V., Efremova, E.N. and Kolesnikova, A.V. (2016) Treatment of wastewater from surfactants by electro-oxidation and electro-flotation methods. The role of surfactant nature, *Galvanotechnology and Surface Treatment*, 24(4), pp. 48–55. (in Russian).
3. Grushko, Y.M. (1982) *Harmful Organic Compounds in Industrial Wastewater*. Leningrad, Khimiya. (in Russian).
4. Yeletsky, A.V. (2004) Adsorption properties of carbon nanostructures, *Advances in Physical Sciences*, 174(11), pp. 1191–1231. (in Russian).
5. Frog, B.N. and Levchenko, A.P. (1996) *Water Treatment*, Moscow, Moscow State University (in Russian).
6. Potapova, M.V., Yusupova R.I. and Manyurov, I.R. (2006) Adsorption characteristics of the polycolloidal complex at the liquid-gas interface, *Bulletin of Kazan Technological University*, no. 1, pp. 19-24. (in Russian).
7. Tanghanov, B.B., Angapov, V.D. and Bagaeva T.V. (2008) Application of the Davis method for determining the dissociation constants of dielectrolytes, *Advances in Modern Natural Science*, 11, pp. 7–11. (in Russian).
8. Shachneva, E.Y. and Onkova, D.V. (2015) Study of the patterns of adsorption of oxyethylated alkylphenol on sorbents of various origins, *Geology, Geography and Global Energy*, no. 1, pp. 154–165. (in Russian).
9. Roldugin, V.I. (2011) *Physical Chemistry of Surfaces*, Moscow: Intellect. (in Russian).
10. Finayenov, A.I., Trifonov, A.I. and Zhuravlev, A.M. (2004) Areas of application and production of thermally expanded graphite, *Bulletin of Saratov State Technical University*, no. 1, pp. 77–78. (in Russian).
11. Tamarkina, Y.V., Anicshenko, V.N. and Red'ko, A.N. (2021) Adsorption of phenol on activated carbons based on fossil coals of varying degrees of metamorphism, *Chemistry of Solid Fuels*, 3, pp. 3-11. (in Russian).

Information about the authors

Maria A. Chertkova, student, Perm State University (15, Bukirev st., Perm, Russia, 614068), chertkova.masha@mail.ru.

Marina G. Shcherban, Candidate of Engineering Sciences, Associate professor, Department of Physical Chemistry, Perm State University (15, Bukirev st., Perm, Russia, 614068), ma-she74@mail.ru.

Conflicts of interests

The authors declare no conflicts of interests.

Submitted 21 May 2025; accepted 21 June 2025