



УДК 628.1

Т.А. Краснова, О.В. Беляева, М.П. Кирсанов**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ В ПРОЦЕССАХ ВОДОПОДГОТОВКИ И ВОДООТВЕДЕНИЯ**

Исследована возможность использования активных углей при доочистке и очистке питьевой, природных и сточных вод от органических веществ различных классов. Изучено равновесие адсорбции алифатических и ароматических кислород-, хлор- и азотсодержащих соединений из индивидуальных водных и водно-солевых растворов, а также смесей отечественными активными углями. Состав смесей подбирался с учетом сочетания веществ в реальных условиях. Исследовано влияние предварительной обработки активных углей на извлечение органических веществ. Показано, что обработка кислотой повышает адсорбцию фенолов как из индивидуальных растворов, так и из смесей. На адсорбции соединений, содержащих аминный/амидный азот, благоприятно сказывается окислительное модифицирование адсорбентов.

Адсорбция, активные угли, органические соединения.

Введение

В настоящее время наблюдается высокий уровень загрязнения окружающей среды, представляющий опасность для экосистем и здоровья населения. Наиболее неблагоприятное экологическое положение складывается в подавляющем большинстве крупных промышленных регионов, к которым относится и Кемеровская область, где на малой территории наблюдается сосредоточение большого количества промышленных предприятий. Поверхностные воды региона испытывают большую антропогенную нагрузку, подвергаясь загрязнению сточными водами предприятий горнодобывающей, топливно-энергетической, металлургической, коксохимической, химической, деревообрабатывающей промышленности, агропромышленного комплекса и коммунального хозяйства. На территории Кемеровской области ежегодно сброс загрязненных промышленных вод составляет 680–760 млн м³, при этом 400–450 млн м³ из них сбрасывается в водоемы без очистки [1–4]. Особую опасность для водоемов представляют высокотоксичные стоки предприятий химической, коксохимической, химико-фармацевтической промышленности, так как содержат преимущественно растворенные вещества. Существующие методы очистки таких вод, как правило, довольно дороги, длительны, требуют значительных количеств реагентов либо энергоемки, сопровождаются образованием вторичного загрязнения и потерей ценных веществ, содержащихся в сточных водах.

По данным ФГУЗ «Центр гигиены и эпидемиологии в Кемеровской области», вещества I и II классов опасности, в том числе фенолы, хлорорганические соединения, формальдегид и ряд других, обнаруживаются как в воде реки Томи, так и в питьевой воде [1–4]. Согласно эффекту суммирования показателей наблюдается превышение допустимой величины дан-

ных загрязнителей в речной воде до 5 раз, в питьевой воде – в 1,3 раза. При подготовке питьевой воды может происходить частичная трансформация присутствующих в ней органических примесей и образование еще более опасных для здоровья соединений, чем те, что присутствовали в ней первоначально.

Обзор известных методов очистки вод от органических соединений различных классов [5–9] позволяет сделать заключение, что, несмотря на кажущееся их разнообразие, не существует такого универсального и одновременно экономичного метода, который можно было бы рекомендовать для очистки любых вод от органических соединений в широком концентрационном диапазоне, с выделением ценных компонентов из очищаемой воды, ощущается недостаток сведений по извлечению целого ряда соединений. Широкие перспективы открывает в этом направлении применение адсорбционных методов очистки природных и сточных вод. Адсорбционные методы характеризуются высокой эффективностью, способностью очищать воду, содержащую малые концентрации органических веществ, до величины ПДК и глубже, возможностью выделять ценные продукты из воды. Адсорбционные установки для очистки воды привлекают внимание своей компактностью, простотой аппаратного оформления и ведения технологического процесса, небольшой стоимостью при высокой степени очистки. Адсорбционная очистка воды, как правило, может быть регенеративной, т.е. с извлечением вещества из сорбента и его утилизацией, и деструктивной, при которой извлеченные из воды загрязнения уничтожаются как не представляющие технической ценности.

Значительный вклад в развитие теории и практики сорбционных процессов внесли М.М. Дубинин, А.М. Когановский, А.Н. Фрумкин, Р.М. Марутовский, Н.В. Кельцев, В.Б. Фенелонов и др. Эффектив-

ными и широко используемыми адсорбентами для извлечения органических веществ являются углеродные материалы. Вместе с тем сведения об адсорбционном поведении таких систем либо носят теоретический характер, в основном связанный условиями заполнения поверхности и пористой системы активных углей при адсорбции газов и паров, и сопровождаются сложнейшим математическим моделированием, не учитывающим возможное специфическое взаимодействие сорбент – сорбат, либо при разработке технологий проводятся практические частные исследования какого-то этапа адсорбционной очистки и на основании этих данных даются рекомендации [10–12]. Сведения о сорбционных свойствах активных углей часто носят отрывочный, а иногда и противоречивый характер. Единый подход к разработке технологий, учитывающий природу сорбтива, физико-химические свойства сорбента и возможность их изменения, механизмы адсорбции и массопереноса, индивидуальный подход к оптимизации на основе фундаментальных уравнений адсорбции отсутствуют.

Поэтому представляет интерес разработка научных и технологических основ создания процессов очистки природных и сточных вод от кислород-, хлор- и азотсодержащих органических соединений сорбентами различного типа, обеспечивающих охрану окружающей среды, ресурсосбережение и сохранение здоровья населения. С этой целью проводится комплексное исследование адсорбции органических соединений различных классов как из индивидуальных водных растворов, так и из смесей различных составов активными углями (АУ), отличающимися природой, структурой и состоянием поверхности.

Объекты исследования

В качестве объектов исследования использовались отечественные активные угли, отличающиеся сырьем, способом получения и характеристиками структуры (табл. 1), а также водные, водно-солевые растворы и смеси фенола, *n*-хлорфенола, хлороформа, формальдегида, ацетальдегида, нитробензола, ϵ -капролактама, пиридина и анилина. Соотношение компонентов в смесях подбиралось в соответствии с реальным содержанием в питьевой и сточных водах.

Таблица 1

Характеристики углеродных адсорбентов

Марка АУ	Сырье	Структурные характеристики		
		$S_{БЭТ}$, м ² /г	$V_{микро}$, м ³ /г	$V_{мезо}$, м ³ /г
Гранулированные				
ПФС	Фенолформальдегидная смола	1037	0,42	0,08
СКД-515	Смесь каменных углей	791	0,36	0,20
АГ-ОВ-1	Смесь каменных углей	682	0,22	0,24
АГ-3	Смесь каменных углей	540	0,27	0,06

АГ-5	Смесь каменных углей	925	0,46	0,14
------	----------------------	-----	------	------

Окончание табл. 1

Марка АУ	Сырье	Структурные характеристики		
		$S_{БЭТ}$, м ² /г	$V_{микро}$, м ³ /г	$V_{мезо}$, м ³ /г
Дробленые				
КАУ	Абрикосовые косточки	823	0,35	0,10
КсАУ	Кокосовая скорлупа	1512	0,62	0,11
БАУ	Древесина березы	750	0,23	0,08
КАД-йодный	Каменный уголь марки Д	657	0,29	0,09
АБГ	Бурый уголь	419	0,02	0,24
Пуролат	Антрацит	311	0,07	–

Результаты и их обсуждение

Адсорбция кислород- и хлорсодержащих соединений из водных растворов активными углями. Фенол является одним из наиболее часто встречающихся загрязнителей источников водоснабжения Кемеровской области. Его присутствие в поверхностных и подземных водах является следствием вымывания из угольных пластов, а также сброса стоков предприятий горнодобывающей, топливно-энергетической и коксохимической промышленности. Использование соединений хлора при водоподготовке приводит к трансформации фенолов в более токсичные хлорфенолы.

Адсорбция фенола из индивидуальных водных растворов протекает в основном за счет дисперсионного взаимодействия, т.е. компонентом заполняются доступные по размеру микропоры. Доля специфической адсорбции мала. Предельная адсорбция фенола исследованными активными углями меняется в ряду КсАУ > АГ-ОВ-1 > СКД-515 > АГ-3 > КАД-йодный > АБГ [13, 14]. Влияние минеральных компонентов на извлечение фенола неоднозначно. Так, присутствие KSCN мало сказывается на адсорбции фенола, тогда как наличие в растворе NH₄Cl или его смеси с KSCN снижает этот показатель в 1,5–2 раза [15]. Уменьшение адсорбции связано не с конкуренцией между органическим и минеральными компонентами за адсорбционные места, а с изменением структуры раствора. Известно, что фенол способен встраиваться в пространственную сетку воды за счет образования водородных связей, тем самым упрочняя ее, тогда как ионы NH₄⁺ и SCN⁻, наоборот, разрыхляют структуру водных кластеров. Наблюдаемое уменьшение адсорбции фенола в присутствии солей, вероятно, является суммарным эффектом действия двух противоположных процессов. Предварительная обработка адсорбентов раствором HCl повышает адсорбцию фенола в 2–2,5 раза. Это связано, вероятно, с адсорбцией модификатора на поверхности активного угля, приводящей к частичной конверсии поверхностных фенольных групп в карбонильные/хиноидные и, как следствие, увеличению доли специфически адсорби-

рованных молекул фенола. При этом реализуется механизм образования комплексов переноса заряда между кислородом карбонильной группы и π -электронной системой ароматического кольца.

Введение электроотрицательного заместителя (например, атома хлора) в структуру молекулы фенола увеличивает извлечение компонента из водного раствора [16]. Так, адсорбция *n*-хлорфенола выше адсорбции фенола в 1,5–3,5 раза в зависимости от марки активного угля. В зависимости от марки адсорбента максимальная адсорбция компонента изменяется в ряду БАУ > АГ-3 \geq АГ-ОВ-1 > СКД-515. Как и в случае фенола, предварительная обработка АУ минеральными кислотами повышает адсорбцию *n*-хлорфенола [17]. Прирост предельной адсорбционной емкости достигает 80–100 %.

При обеззараживании воды хлорсодержащими реагентами в процессе водоподготовки при разложении легкоокисляемых органических соединений, присутствующих в водоемах, образуется ряд хлорорганических соединений, среди которых большую долю составляет хлороформ.

Исследование равновесия адсорбции хлороформа из индивидуальных водных растворов позволило определить, что адсорбция компонента протекает в микропорах только за счет вандерваальсовых сил [18]. Об этом свидетельствуют как формы изотерм адсорбции (*L*-тип по классификации Гильса [19]), так и близость значений отношения предельной адсорбционной емкости адсорбента к объему микропор АУ ($a_0/V_{\text{микро}}$) для активных углей различных марок. Рассчитанный из последнего соотношения коэффициент позволяет оценить теоретически с погрешностью, не превышающей ошибку определения хлороформа по стандартной методике, величину предельной адсорбции этого вещества для пористого углеродного материала [8]. Максимальная адсорбция хлороформа исследованными активными углями меняется в ряду КАУ > СКД-515 > АГ-3 > АГ-ОВ-1 > ПФС > БАУ. Присутствие солей (NaCl и NaF) не влияет на извлечение хлороформа из водных растворов. Однако модифицирование адсорбента растворами минеральных кислот и оснований приводит к снижению адсорбции органического компонента в 1,5–2,5 раза, что связано с частичной адсорбцией модификатора на поверхности активного угля и блокированием потенциальных центров адсорбции.

Другой способ обеззараживания питьевой воды – озонирование – также приводит к образованию токсичных побочных продуктов – формальдегида и ацетальдегида.

Изотермы адсорбции формальдегида из водных растворов активными углями имеют классический вид, соответствующий физической адсорбции компонента. Расчеты теплоты адсорбции с использованием уравнения полимолекулярной адсорбции (БЭТ) и характеристической энергии адсорбции по уравнению Дубинина – Радускевича подтверждают предположение об адсорбции этого компонента в доступных микро- и мезопорах [14]. Извлечение формальдегида из водных растворов исследуемыми АУ уменьшается в ряду КсАУ > АГ-ОВ-1 > АГ-3 > СКД-

515 > БАУ > АБГ. Обработка АУ раствором HCl на величину адсорбции формальдегида не влияет.

Изотермы адсорбции ацетальдегида в области из индивидуальных водных растворов относятся к *H*-типу по классификации Гильса, что подразумевает наличие сильного специфического взаимодействия с поверхностью активного угля. Можно предположить образование водородной связи с поверхностными фенольными группами сорбента. Рассчитанные с использованием уравнения ТОЗМ величины предельного адсорбционного объема (0,09–1,06 см³/г) и характеристической энергии адсорбции (14,9–15,9 кДж/моль) свидетельствуют об адсорбции ацетальдегида в доступных по размеру микропорах. Предельная адсорбционная емкость исследованных АУ по отношению к ацетальдегиду меняется в ряду КсАУ > АГ-3 > АБГ.

Анализ адсорбционного поведения при извлечении хлороформа, фенола, *n*-хлорфенола и ацетальдегида из индивидуальных водных растворов адсорбентом одной марки показал хорошую корреляцию величины предельной адсорбционной емкости с растворимостью вещества (рис. 1). Отклонение от этой зависимости в области высоких концентраций адсорбционного поведения формальдегида (растворимость формальдегида в воде – до 40 %, хлороформа – 1 %, фенола – 6,7 %, *n*-хлорфенола – 2,7 %, ацетальдегид смешивается с водой) связано, вероятно, с особенностями его строения. Формальдегид – полярное, химически активное вещество. Его взаимодействие с водой приводит к образованию моно- и полигидратов; кроме того, при высоких концентрациях он способен димеризоваться. Возможно, образование димеров формальдегида на поверхности активного угля и обуславливает его высокую адсорбцию.

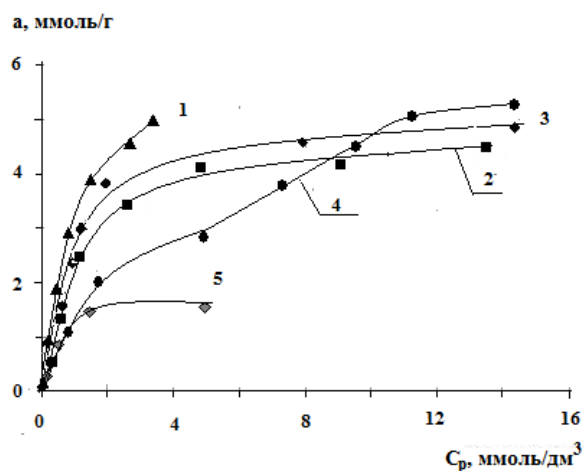


Рис. 1. Изотермы адсорбции органических веществ из индивидуальных водных растворов активным углем марки АГ-3: 1 – хлороформа; 2 – фенола; 3 – *n*-хлорфенола; 4 – формальдегида; 5 – ацетальдегида

Природная вода, как правило, содержит смесь веществ, поэтому представляет интерес анализ влияния исследуемых компонентов при совместной адсорбции.

При совместной адсорбции фенола и *n*-хлорфенола [20] при соотношениях, соответствующих ре-

альному содержанию данных компонентов в обеззараженной хлором воде (1:99 для фенола и *n*-хлорфенола), заметного влияния присутствия фенола на извлечение его хлорпроизводного не наблюдается. Изменение соотношения компонентов до 1:9 приводит к снижению предельной адсорбции *n*-хлорфенола на 5–10 %. Адсорбция обоих компонентов преимущественно за счет дисперсионного взаимодействия позволила изучить возможность теоретического расчета адсорбционного поведения адсорбции смеси фенола и *n*-хлорфенола с использованием данных извлечения для индивидуальных компонентов и термодинамических характеристик веществ. Сопоставление рассчитанных изотерм адсорбции с полученными экспериментальными данными показало достаточно высокую точность их соответствия (расхождение не превышает 4,2 %). Это позволяет использовать данную методику для прогнозирования адсорбционного поведения смеси данных компонентов при различных соотношениях без проведения трудоемких экспериментальных исследований.

Исследование адсорбции хлороформа и фенола при совместном присутствии показало [21], что из смеси каждый из компонентов адсорбируется слабее, чем из его индивидуального водного раствора. При этом адсорбция хлороформа снижается в меньшей степени, что хорошо согласуется с теоретическими положениями, согласно которым менее растворимый компонент вытесняет более растворимый с поверхности адсорбента. Расчеты теплоты адсорбции и предельного адсорбционного объема (W_0) компонентов показали, что сорбция как хлороформа, так и фенола, как и в случае извлечения из индивидуальных водных растворов, протекает за счет дисперсионного взаимодействия в доступных микро- и мезопорах. Суммарный объем микропор, занимаемых компонентами при адсорбции из смеси, превышает значение W_0 , рассчитанное по данным моноадсорбции фенола, но ниже аналогичной характеристики для хлороформа. Такое поведение объясняется различием в доступности для каждого из компонентов потенциальных адсорбционных центров на поверхности АУ. Молекулы хлороформа, имеющие меньший размер (0,64 нм по сравнению с 0,67 нм для фенола), способны проникнуть в микропоры меньшего размера. Исследование влияния pH растворов на адсорбцию смеси фенола и хлороформа выявило снижение степени очистки воды от фенола при $\text{pH} > 8$, что связано с образованием фенолят-ионов и, как следствие, подавлением адсорбции этого компонента. Влияния pH раствора на адсорбцию хлороформа не наблюдалось. Предварительная обработка адсорбентов раствором HCl, как и в случае адсорбции из индивидуального водного раствора, повышает адсорбцию фенола, но не отражается на адсорбции хлороформа.

При совместной адсорбции хлороформа и *n*-хлорфенола также возникает конкуренция за адсорбционные места между органическими компонентами. Так же как и в случае смеси фенол – хлороформ, каждый из компонентов адсорбируется слабее и адсорбция хлороформа снижается в меньшей степени, чем *n*-хлорфенола [22]. При этом наблюдается изменение формы изотерм адсорбции *n*-хлорфенола с

классической на S-образную (рис. 2). Такое поведение предполагает ослабление взаимодействия сорбент – сорбат и адсорбцию органического компонента на единичных центрах. Причинами этого могут быть как более жесткая по сравнению с фенолом конкуренция *n*-хлорфенола за адсорбционные центры, связанная с меньшим различием в растворимости компонентов смеси, так и усиление специфического взаимодействия *n*-хлорфенола с поверхностью активного угля. Закономерности изменения суммарного объема микропор, занимаемых компонентами при адсорбции из смеси, аналогичны выведенным для системы фенол – хлороформ.

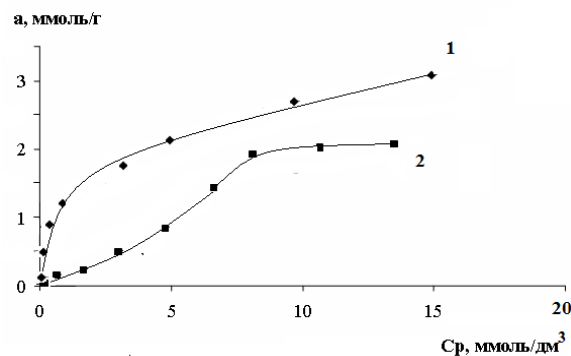


Рис. 2. Изотермы адсорбции *n*-хлорфенола активным углем марки АГ-3: 1 – из индивидуального водного раствора; 2 – из смеси с хлороформом

Исследование адсорбции смеси фенола и формальдегида из водных растворов привело к неожиданным результатам. Более четкое проявление второй ступени на изотермах адсорбции формальдегида из смеси по сравнению с индивидуальным раствором (рис. 3) предполагает образование в присутствии фенола более структурированных ассоциатов формальдегида, т.е. усиление образования его димеров. Кроме того, наблюдается аномальное адсорбционное поведение как фенола, так и формальдегида. Введение в раствор второго компонента не влияет на адсорбционное извлечение фенола во всем интервале исследуемых концентраций. Снижение адсорбции формальдегида наблюдается только в области концентраций выше 80 мг/дм³. Можно предположить, что при малой степени заполнения поверхности активного угля между адсорбированными молекулами фенола и формальдегида не наблюдается конкуренции за потенциальные адсорбционные центры. Кроме того, возможно проявление специфического взаимодействия между адсорбированными молекулами обоих веществ за счет образования водородной связи. Рост теплоты адсорбции формальдегида с 10–12 до 16–22 кДж/моль косвенно подтверждает это предположение. ИК-спектроскопические исследования АУ после адсорбции формальдегида и фенола показали, что помимо образования димерных структур формальдегида на поверхности адсорбента происходит также взаимодействие между обоими органическими компонентами. Следовательно, фенол и формальдегид способны выступать в качестве вторичных адсорбционных центров друг для друга.

Предварительная кислотная обработка углеродных сорбентов соляной кислотой повышает адсорбцию фенола из смеси и не влияет на величину адсорбции формальдегида.

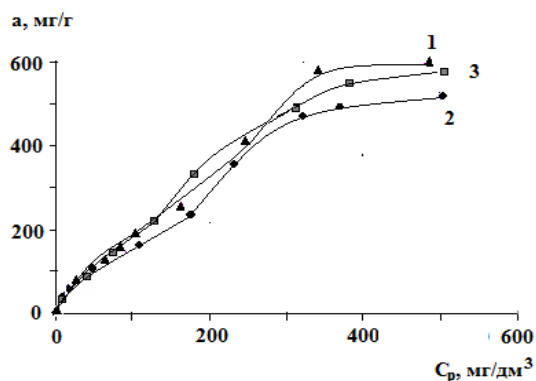


Рис. 3. Изотермы адсорбции формальдегида активным углем марки АГ-3: 1 – из индивидуального водного раствора; 2 – из смеси с фенолом; 3 – из смеси с ацетальдегидом

При адсорбции смеси формальдегид – ацетальдегид также наблюдается anomальное поведение. Так, адсорбция ацетальдегида в пределах ошибки эксперимента не изменяется, хотя он более растворим, чем формальдегид. Изотермы адсорбции обоих компонентов из смеси сохраняют форму, наблюдаемую при адсорбции из индивидуальных водных растворов. Снижение адсорбции формальдегида (см. рис. 3), так же как и в случае смеси с фенолом, наблюдается в области концентраций, превышающих значение 80 мг/дм³. Расчет теплоты адсорбции формальдегида показал рост данной характеристики, как и для смеси фенол – формальдегид, до значений 16–22 кДж/моль, что позволяет предположить и в случае смеси формальдегид – ацетальдегид усиление специфического взаимодействия за счет образования водородных связей между компонентами смеси и поверхностью активного угля.

Адсорбция азотсодержащих соединений из водных растворов активными углями. Появление в поверхностных водоемах азотсодержащих органических соединений часто является следствием сброса промышленных сточных вод. Нитробензол присутствует в стоках производств взрывчатых веществ, анилинокрасочной и фармацевтической промышленности. Источником поступления ϵ -капролактама являются стоки его производства. Пиридин присутствует в стоках коксохимических, металлургических, фармацевтических производств. Анилин является одним из компонентов сточных вод предприятий органического синтеза, в частности анилинокрасочного, производства диафена и т.д.

Использование адсорбционных методов при очистке промышленных сточных вод от азотсодержащих органических соединений возможно как на стадии доочистки общих стоков, недостаточно очищенных при использовании традиционных методов, например биологического разложения (азотсодержащие соединения плохо поддаются биодеструкции), с

целью предотвращения сброса загрязнителей в водоемы, так и для очистки сточных вод конкретных стадий производства. В последнем случае возможно извлечение адсорбированных веществ и возврат их в производственный цикл.

Адсорбция нитробензола из индивидуальных водных растворов протекает за счет дисперсионного взаимодействия в доступных микропорах. Максимальная адсорбция компонента исследованными активными углями меняется в ряду СКД-515 > АГ-5 > АГ-ОВ-1 > АБГ [9]. Анализ изотерм адсорбции нитробензола в области низких концентраций показал, что форма изотерм адсорбции нитробензола зависит от состояния поверхности адсорбента. Так, для АУ марки АГ-ОВ-1 изотерму адсорбции можно отнести к *L*-типу по классификации Гильса, а для АГ-5, для которого характерно большее суммарное содержание поверхностных карбоксильных групп [9] (0,186 ммоль-экв/г по сравнению с 0,110 ммоль-экв/г для АГ-ОВ-1), – к *S*-типу (рис. 4). Такое поведение можно объяснить взаимным отталкиванием объемных электроотрицательных групп адсорбента и адсорбата, что препятствует закреплению молекул нитробензола на поверхности активного угля.

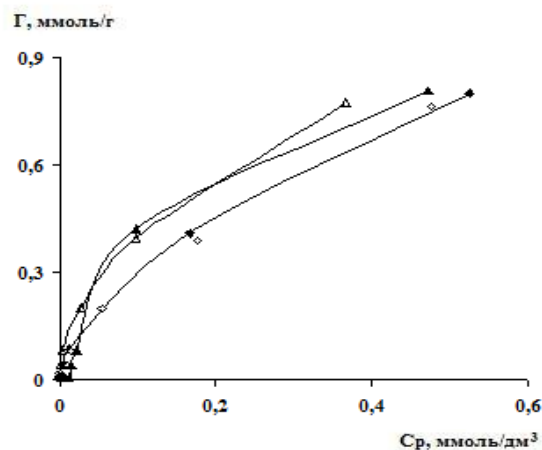


Рис. 4. Изотермы адсорбции нитробензола (начальные участки) АУ марки АГ-ОВ-1 (♦) и АГ-5 (▲) из индивидуальных водных растворов (заштрихованный маркер) и смеси с анилином (пустой маркер)

При адсорбции нитробензола активным углем марки АГ-5 из смеси с анилином происходит изменение формы изотермы с *S*- на *L*-тип (см. рис. 4), что свидетельствует об усилении взаимодействия адсорбент – адсорбат [23]. Молекулы анилина, вероятно, взаимодействуя с кислородсодержащими функциональными группами (КФГ) кислотного типа на поверхности активного угля, экранируют последние, что способствует усилению адсорбции нитробензола. Форма изотерм адсорбции нитробензола из смеси с анилином остальными исследуемыми АУ подобна изотермам адсорбции из индивидуальных растворов. Максимальная адсорбция нитробензола при этом уменьшается незначительно.

Изотермы адсорбции ϵ -капролактама из индивидуального водного раствора имеют классический вид, что предполагает адсорбцию за счет физического взаимодействия. Предельная адсорбционная емкость АУ меняется в ряду АГ-5 > БАУ > СКД-515 > АГ-ОВ-1 > АГ-3 [24]. Процесс адсорбции протекает преимущественно в микро- и мезопорах, о чем свидетельствуют рассчитанные значения предельного адсорбционного объема W_0 и полуширины пор, заполняемых компонентом χ (0,88–1,07 нм при линейных размерах молекулы ϵ -капролактама 0,8–0,6 нм). Значение теплот адсорбции предполагает наличие специфической адсорбции, вероятно, за счет образования водородной связи между амидной группой капролактама и поверхностными КФГ. Присутствие в растворе $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ уменьшает адсорбцию капролактама при равновесных концентрациях выше 5 ммоль/дм³.

Изотермы адсорбции пиридина из индивидуальных водных растворов относятся к *H*-типу по классификации Гильса [19]. Для всех изотерм характерно наличие максимума и области отрицательной адсорбции, появление и протяженность которых зависят от свойств адсорбента (рис. 5). Такое поведение свидетельствует о наличии сильного специфического взаимодействия адсорбент – адсорбат и изменении состава раствора (соотношения растворитель : растворенное вещество) на поверхности адсорбента в процессе адсорбции [25]. Максимальная адсорбция компонента исследованными активными углями меняется в ряду ПФС > КАУ > АБГ > АГ-5 \geq АГ-ОВ-1 \geq СКД-515 > КАД-йодный > Пуrolат > БАУ.

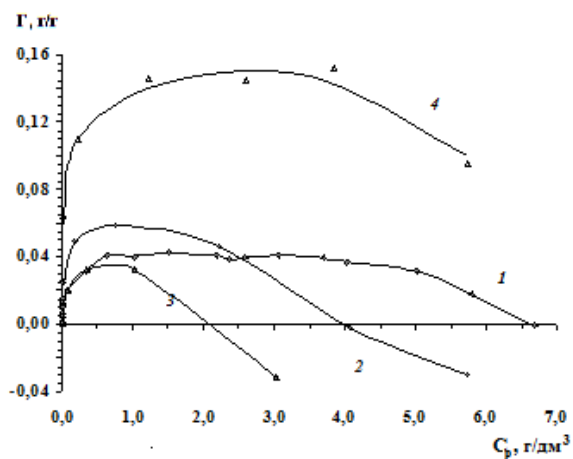


Рис. 5. Изотермы адсорбции пиридина из индивидуальных водных растворов активными углями марок: 1 – АГ-ОВ-1; 2 – КАУ; 3 – СКД-515; 4 – ПФС

Сопоставление рассчитанных значений предельного адсорбционного объема W_0 и характеристической энергии адсорбции E показало несоответствие полученных величин. Так, согласно E (18–21 кДж/моль) пиридин адсорбируется в ультрамикропорах, в которых может разместиться только одна молекула адсорбата (рассчитанные значения полуширины занимаемых пор χ 0,56–0,59 нм, а линейные размеры молекулы пиридина 0,63–0,67 нм), т.е. адсорбция должна быть вы-

сока. Однако величина предельного адсорбционного объема для большинства АУ равна 0,04–0,11 см³/г и меньше объема микропор в 3–6 раз, что предполагает отсутствие не только объемного заполнения микропор, но и, возможно, даже монослоя компонента. Можно предположить, что пиридин адсорбируется на поверхности угля в виде гидратов переменного состава, поскольку для него характерно образование в растворах комплексов, состав которых варьируется от $\text{Py} \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ до $\text{Py}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в зависимости от концентрации компонентов [26]. Именно изменение гидратации молекулы пиридина в приповерхностном слое, возможно, приводит к появлению отрицательной адсорбции в области высоких равновесных концентраций. Полученные данные позволяют предположить, что адсорбция пиридина за счет специфического взаимодействия является определяющей. Присутствие минеральных компонентов повышает адсорбцию пиридина в 2–2,5 раза. Наибольший эффект оказывает присутствие в растворе NH_4Cl или его смеси с KSCN [9]. Рост адсорбции пиридина, очевидно, связан с изменением структуры водных кластеров.

При адсорбции пиридина из смеси с фенолом (рис. 6) также наблюдается рост извлечения пиридина в 2,5 раза. При этом происходит изменение формы его изотермы адсорбции с *H*-формы на *L*. Наибольшее отклонение характерно для системы пиридин – фенол при соотношении 5:1. Наблюдаемые изменения могут быть связаны как с образованием связи пиридин – фенол, так и с изменением структуры водной матрицы, поскольку для пиридина характерна ее деструкция (разрушение крупных водных ассоциатов на более мелкие фрагменты и отдельные молекулы), а для фенола – структурирование (формирование стабилизированных крупных кластеров). В результате происходит снижение степени гидратации пиридина и, наоборот, усиление связей фенол – вода. Введение в исследуемую смесь минеральных солей не изменяет адсорбцию пиридина [9].

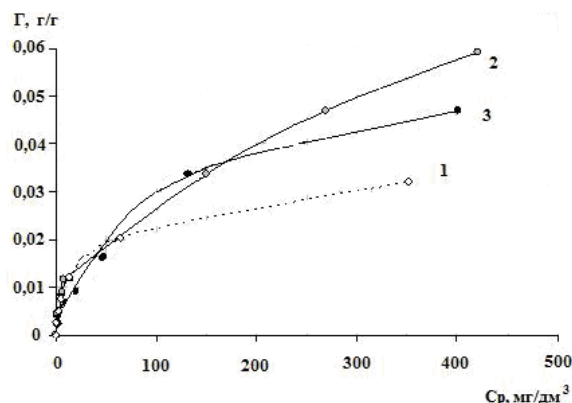


Рис. 6. Изотермы адсорбции пиридина АУ марки СКД-515 из водных растворов: индивидуального (1); смеси при соотношении пиридин : фенол 1:1 (2) и 5:1 (3)

Изучение адсорбции анилина из индивидуальных водных растворов показало, что для него, вероятно,

преобладающей является адсорбция за счет дисперсионного взаимодействия в доступных по размеру микропорах [9]. Об этом свидетельствуют рассчитанные значения предельного адсорбционного объема (W_0) и полуширины щелевидных пор (χ) (линейные размеры молекулы анилина 0,65–0,69 нм). Возможность возникновения специфического взаимодействия с кислородсодержащими группами поверхности активного угля косвенно подтверждается высокими значениями теплоты адсорбции ($-Q$), величина которых колеблется в интервале 15–22 кДж/моль. Максимальная адсорбция анилина исследованными активными углями изменяется в ряду ПФС > АГ-5 > АГ-ОВ-1 > СКД-515 > АБГ > Пуrolат.

Исследование равновесия адсорбции анилина из смеси с нитробензолом [27] показало резкое снижение адсорбции анилина (рис. 7), что объясняется конкуренцией молекул этих веществ за активные центры на углеродной поверхности при вытеснении молекул воды из адсорбционной фазы. Поскольку адсорбция обоих веществ протекает преимущественно за счет дисперсионного взаимодействия, нитробензол как менее растворимый компонент (предельная растворимость нитробензола 0,19 %, анилина 3,64 %) вытесняет анилин и занимает свободные места.

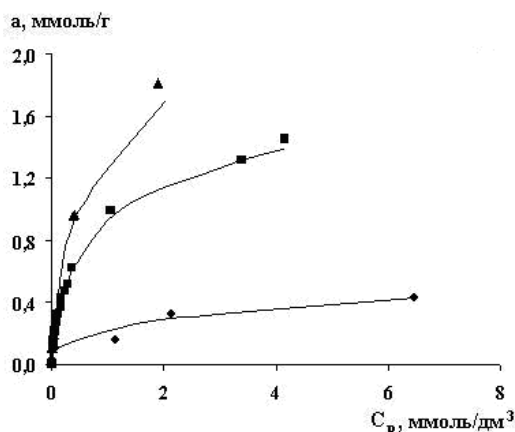


Рис. 7. Изотермы адсорбции анилина активным углем марки АГ-ОВ-1 из водных растворов: индивидуального (■); в присутствии нитробензола (●); в присутствии даутерма (▲)

Следует отметить изменение формы изотермы адсорбции анилина на АУ марки АГ-5 (рис. 8) для анилина с L на H , что может свидетельствовать об изменении механизма адсорбции и усилении взаимодействия сорбент – сорбат. Можно предположить, что нитробензол, вытесняя молекулы воды с поверхности угля, облегчает молекулам анилина доступ к поверхностным КФГ кислотного типа, т.е. увеличивает долю его специфической адсорбции.

Значения характеристической энергии адсорбции E и полуширины доступных пор (χ) свидетельствуют о том, что сорбция анилина из смеси с нитробензолом идет в основном в микропорах адсорбентов. Рассчитанная величина суммарного предельного ад-

сорбционного объема (W_0), занимаемого обоими компонентами, близка к значениям, полученным из суммы предельных адсорбционных объемов исследуемых веществ при адсорбции из индивидуальных растворов.

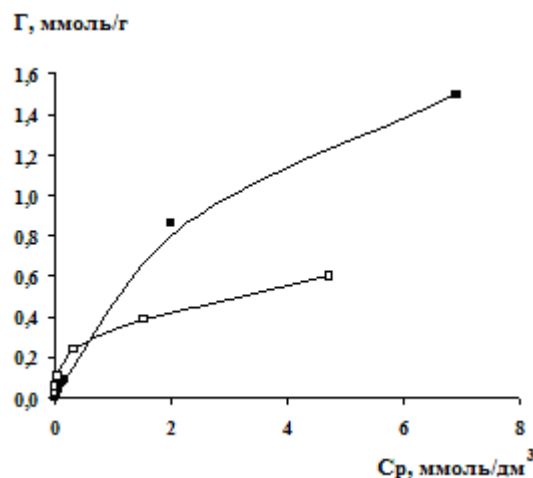


Рис. 8. Изотермы адсорбции анилина АУ марки АГ-5 из индивидуального водного раствора (заштрихованный маркер) и смеси с нитробензолом (пустой маркер)

Исследование адсорбции анилина из смеси с даутермом (эвтектическая смесь дифенила и дифенилового эфира) показало несколько неожиданные результаты [27]. Добавление даутерма к водному раствору анилина приводит к росту адсорбционного извлечения последнего (см. рис. 7), что противоречит термодинамике адсорбции, поскольку растворимость даутерма составляет 0,02 %. Величина теплоты адсорбции ($-Q$) 16–24 кДж/моль свидетельствует о наличии специфического взаимодействия анилина с поверхностью активного угля. Расчет предельного адсорбционного объема W_0 показал, что для данной системы характерна адсорбция не только в доступных по размеру микропорах, но и на поверхности мезопор и макропор. Рост адсорбции анилина зависит от структуры адсорбента (соотношения микро- и мезопор). Адсорбция даутерма позволяет вытеснить растворитель с поверхности адсорбента, увеличивая тем самым доступ молекулам анилина к поверхностным КФГ, уменьшая однако долю анилина в объеме микропор, поскольку объемные молекулы дифенила и дифенилового эфира блокируют часть микропор. При этом они, адсорбируясь на поверхности мезопор, могут выступать для молекул анилина вторичными адсорбционными центрами.

Анализ адсорбционного поведения исследованных азотсодержащих веществ при извлечении из индивидуальных водных растворов адсорбентом одной марки показал хорошую корреляцию величины предельной адсорбционной емкости с растворимостью вещества только в области высоких концентраций (рис. 9). Так, высокое содержание на поверхности активного угля функциональных групп кислорода может привести к тому, что в области заполнения

монослоя адсорбция менее растворимого компонента оказывается выше.

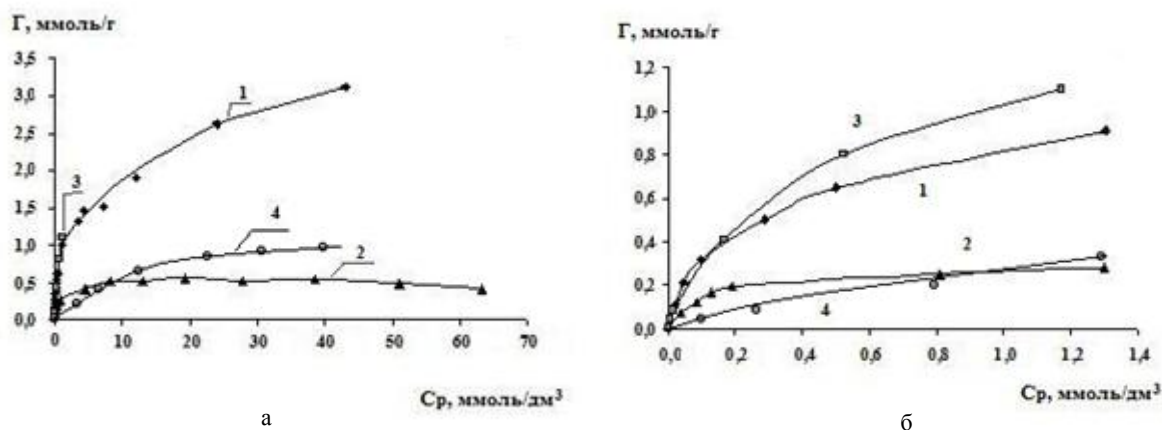


Рис. 9. Изотермы адсорбции анилина (1), пиридина (2), нитробензола (3) и ϵ -капролактама из индивидуальных водных растворов АУ марки АГ-ОВ-1: а – в широком интервале концентраций; б – в области низких равновесных концентраций

Поскольку особенностью адсорбционного поведения многих азотсодержащих веществ является их склонность к специфическому взаимодействию с поверхностью адсорбентов, представляет интерес рассмотрение влияния изменения состояния поверхности адсорбента в результате модифицирования на адсорбцию азотсодержащих соединений. Наличие неподеленной пары электронов у атома азота также позволяет образовывать сильные водородные связи, а кроме того, донорно-акцепторные связи. Модифицирование проводилось раствором соляной кислоты и окислителями различного типа. Окислители были подобраны таким образом, чтобы модифицирование приводило к изменению определенной группы поверхностных групп. Так, при обработке H_2O_2 приводит к снижению карбонильных групп и незначительному росту фенольных, обработка O_3 резко повышает количество карбоксильных групп, а прогрев при повышенной температуре ($250\text{ }^\circ\text{C}$) приводит к значительному росту количества фенольных групп и перераспределению соотношения карбоксильных групп различной силы [28].

Предварительная обработка адсорбентов всеми исследуемыми реагентами приводит к изменению формы изотерм адсорбции нитробензола в области низких концентраций с L - на S -тип (рис. 10) [9]. Наиболее резкое изменение наблюдается для образца, обработанного кислотой. Очевидно, изменение состояния поверхности, происходящее в процессе модифицирования, снижает долю потенциальных адсорбционных центров, с которыми взаимодействует нитробензол. Такое поведение сорбата еще раз подтверждает физический характер адсорбции данного компонента.

Анилин, ϵ -капролактама и пиридин содержат в структуре молекулы атом азота, входящий в состав аминной/амидной группы и, следовательно, способный к образованию водородной связи с карбоксильными и фенольными поверхностными группами кислорода. Поэтому изменение состояния поверхности

должно благоприятно сказаться на адсорбции данных веществ.

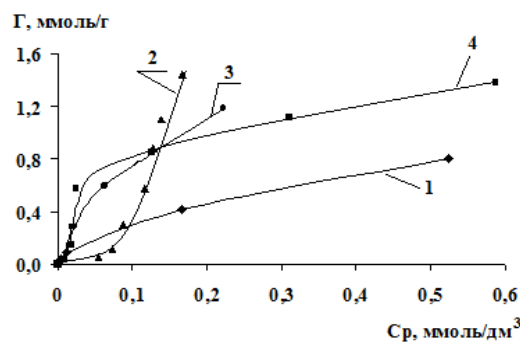


Рис. 10. Изотермы адсорбции нитробензола из индивидуальных водных растворов АУ марки АГ-ОВ-1: 1 – исходным; 2 – обработанным раствором HCl ; 3 – прогретым на воздухе при $250\text{ }^\circ\text{C}$; 4 – окисленным O_3

Исследование адсорбции анилина, ϵ -капролактама и пиридина на обработанном кислотой адсорбенте показало [9, 25, 29], что адсорбция анилина и ϵ -капролактама увеличивается, тогда как пиридина – уменьшается (рис. 11).

Снижение адсорбции пиридина связано, очевидно, с поведением модификатора, который способен адсорбироваться на поверхности активного угля. Адсорбируемые ионы водорода взаимодействуют с молекулами пиридина с образованием иона пиридиния ($C_5H_5NH^+$) (процесс контролируется кинетически). Это приводит к снижению доли молекулярного пиридина и, следовательно, его адсорбции, поскольку ионизированные молекулы адсорбируются гораздо хуже.

Предварительная обработка АУ пероксидом водорода (см. рис. 11) повышает адсорбцию ϵ -капролактама и пиридина, но снижает анилина. Вероятно,

незначительное повышение количества фенольных групп, способных к образованию водородной связи, в данном случае не компенсирует уменьшение коли-

чества активных центров, на которых анилин адсорбируется за счет дисперсионного взаимодействия. Такое поведение еще раз подтверждает предположение о преимущественно физическом характере адсорбции анилина.

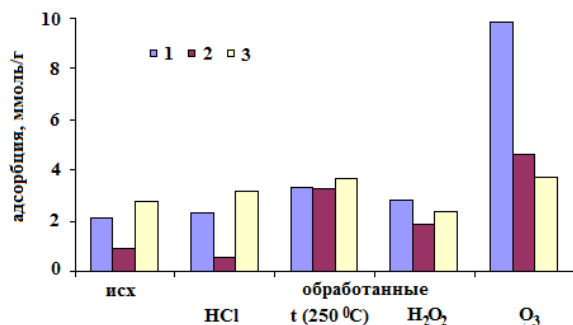


Рис. 11. Изменение адсорбционной емкости активного угля марки АГ-ОВ-1 по отношению к органическим веществам при модифицировании различными реагентами: 1 – ε-капролактам; 2 – пиридин; 3 – анилин

Обработка АУ как кислородом воздуха при повышенной температуре, так и озоном приводит к росту адсорбции анилина, ε-капролактама и пиридина. Наибольший эффект оказывает обработка озоном. Очевидно, что прирост адсорбции в данном случае связан с увеличением доли специфического взаимодействия между молекулами исследуемых веществ, фенольными (в случае термической обработки) и карбоксильными (в случае обработки озоном) поверхностными группами.

Анализ адсорбции анилина, ε-капролактама и пиридина АУ, модифицированными окислителями, выявил следующую закономерность: рост адсорбции компонентов обратно пропорционален их растворимости. Так, увеличение адсорбции анилина (растворимость 3,64 %) не превышает 15–35,5 %, тогда как

для ε-капролактама (растворимость 525 г на 100 г воды) она составляет от 35 до 370 %, а для пиридина (смешивается с водой) от 112 до 420 %. Можно предположить, что чем более растворимо вещество, тем в большей степени вклад в суммарную адсорбцию оказывает специфическое взаимодействие.

Выводы

Комплексное исследование адсорбции органических соединений различных классов позволило сделать следующие выводы. На адсорбцию веществ, взаимодействующих с поверхностью за счет дисперсионных сил, влияние оказывает только структура активного угля. Введение в данном случае минеральных веществ не оказывает влияния на извлечение компонентов. Введение в раствор второго органического компонента может привести к снижению адсорбции, степень которой зависит от соотношения растворимости обоих компонентов. Изменение состояния поверхности адсорбента может неблагоприятно сказаться на адсорбции таких веществ.

Адсорбция веществ, имеющих в своей структуре группы, способные к специфическому взаимодействию, зависит от состояния поверхности АУ. Так, обработка активного угля кислотой благоприятно сказывается на адсорбции фенолов, поскольку адсорбированные на поверхности АУ ионы водорода подавляют их диссоциацию и, следовательно, увеличивают адсорбцию. В случае азотсодержащих соединений с аминным/амидным азотом (анилин, ε-капролактан, пиридин) наибольший эффект достигается при использовании окислительного модифицирования, приводящего к росту на поверхности адсорбента карбоксильных и фенольных групп.

В случае хорошо растворимых, т.е. способных к образованию водородных связей с молекулами воды, веществ большую роль при адсорбции также оказывает изменение структуры растворов. Введение минеральных и/или органических веществ, способных упрочить данную связь, будет приводить к уменьшению адсорбции, тогда как ослабление связи растворитель – растворенное вещество будет увеличивать адсорбцию.

Список литературы

1. Материалы к государственному докладу «О состоянии и охране окружающей среды Кемеровской области в 2005 г.» / Администрация Кемеровской области. – Кемерово: ИНТ, 2006. – 320 с.
2. Материалы к государственному докладу «О состоянии и охране окружающей среды Кемеровской области в 2007 г.» [электронный ресурс]: <http://www.ecokem.ru/004/sod.html>
3. Материалы к государственному докладу «О состоянии и охране окружающей среды Кемеровской области в 2009 г.» [электронный ресурс]: <http://www.ecokem.ru/006/sod.html>
4. Материалы к государственному докладу «О состоянии и охране окружающей среды Кемеровской области в 2011 г.» [электронный ресурс]: <http://www.ecokem.ru/008/sod.html>
5. Когановский, А.М. Очистка и использование сточных вод в промышленном водоснабжении / А.М. Когановский, Н.А. Клименко, Т.М. Левченко и др. – М.: Химия, 1983. – 288 с.
6. Проскуряков, В.А. Очистка сточных вод в химической промышленности / В.А. Проскуряков, Л.И. Шмидт. – Л.: Химия, 1977. – 350 с.
7. Справочник по очистке природных и сточных вод / Л.Л. Пааль, Я.Я. Кару, Х.А. Мельдер и др. – М.: Высшая школа, 1994. – 336 с.
8. Кирсанов, М.П. Повышение качества питьевой воды промышленных регионов на примере Кузбасса: монография / М.П. Кирсанов, Т.А. Краснова. – Кемерово: Изд-во КемГИПП, 2009. – 204 с.

9. Краснова, Т.А. Очистка промышленных сточных вод от азотсодержащих органических соединений: монография / Т.А. Краснова, О.В. Беляева, Н.С. Голубева. – Кемерово: Изд-во КемТИПП, 2011. – 146 с.
10. Толмачев, А.М. Описание адсорбционных равновесий / А.М. Толмачев // Сорбционные и хроматографические процессы. – Воронеж, 2009. – Т. 9. – Вып. 1. – С. 5–32.
11. Адсорбция, адсорбенты и адсорбционные процессы в нанопористых материалах / под ред. А.Ю. Цивадзе. – М.: Издательская группа «Граница». – 496 с.
12. Когановский, А.М. Адсорбция органических веществ из воды / А.М. Когановский, Н.А. Клименко, Т.М. Левченко и др. – Л.: Химия, 1990. – 256 с.
13. Сколубович, Ю.Л. Изучение адсорбции фенола в статических условиях на углеродных сорбентах / Ю.Л. Сколубович, Т.А. Краснова, Н.А. Самойлова и др. // Известия вузов. Строительство. – 2001. – № 11. – С. 98–102.
14. Тимошук, И.В. Разработка технологии подготовки воды для производства напитков / И.В. Тимошук, Т.А. Краснова, Т.А. Туманова // Известия вузов. Пищевая технология. – 2009. – № 5–6. – С. 64–66.
15. Краснова, Т.А. Извлечение фенола из органоминеральных смесей / Т.А. Краснова, О.В. Беляева, Н.С. Голубева // Актуальные проблемы современной науки. – 2006. – № 4. – С. 137–138.
16. Шишкин, В.В. Изучение равновесной адсорбции хлорфенола на углеродных сорбентах / В.В. Шишкин, В.В. Кугук, Т.А. Краснова и др. // Известия вузов. Строительство. – 2006. – № 8. – С. 62–64.
17. Краснова, Т.А. Влияние предварительной подготовки активных углей на адсорбционное извлечение *n*-хлорфенола / Т.А. Краснова, О.В. Беляева, А.К. Горелкина // Естественные и технические науки. – 2005. – № 5. – С. 147–148.
18. Краснова, Т.А. Разработка сорбционной технологии очистки воды от хлороформа / Т.А. Краснова, М.П. Кирсанов, О.И. Ушакова // Химия в интересах устойчивого развития. – 2001. – № 9. – С. 649–653.
19. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел: пер. с англ. / под ред. Г. Парфита, К. Рочестера. – М.: Мир, 1986. – 488 с.
20. Горелкина, А.К. Адсорбционная очистка сточных вод от хлорфенола и фенола / А.К. Горелкина, И.В. Тимошук, А.В. Ожерельева // Вода: химия и экология. – 2011. – № 11. – С. 28–32.
21. Тимошук, И.В. Технология подготовки бутилированной воды / И.В. Тимошук, Т.А. Краснова, Т.А. Туманова // Пиво и напитки. – 2009. – № 5. – С. 32–33.
22. Шишкин, В.В. Адсорбция хлорфенола и хлороформа в равновесных условиях при их совместном присутствии / В.В. Шишкин, В.В. Кугук, Т.А. Краснова // Известия вузов. Строительство. – 2006. – № 9. – С. 57–60.
23. Юстратов, В.П. Исследование совместной адсорбции анилина и нитробензола углеродными сорбентами / В.П. Юстратов, Т.А. Краснова, В.С. Шишкин и др. // Вестник КузГТУ. – 2006. – № 4 (55). – С. 107–108.
24. Юстратов, В.П. О возможности использования активных углей для извлечения капролактама из органоминеральных сточных вод / В.П. Юстратов, Т.А. Краснова, О.А. Алексеева // Актуальные проблемы современной науки. – 2001. – № 3. – С. 155–156.
25. Кирсанов, М.П. Сорбционное извлечение пиридина из водных сред: монография / М.П. Кирсанов, О.В. Беляева. – Кемерово: Изд-во КемТИПП, 2005. – 99 с.
26. Schlücker, S. Hydrogen-Bonded Pyridine – Water Complexes Studied by Density Functional Theory and Raman Spectroscopy / S. Schlücker, K. Singh Ranjan, B.P. Asthana and ath. // J. Phys. Chem. A. – 2001. – № 105. – P. 9983–9989.
27. Беляева, О.В. Влияние присутствия органических компонентов различной природы на адсорбцию анилина из сточных вод углеродными адсорбентами / О.В. Беляева, Т.А. Краснова, А.В. Аникина и др. // Вода: химия и экология. – 2011. – № 11. – С. 76–80.
28. Беляева, О.В. Взаимодействие O₂, O₃ и H₂O₂ с активированным углем / О.В. Беляева, Т.А. Краснова, С.А. Семенова и др. // Химия твердого топлива. – 2011. – № 6. – С. 61–64.
29. Юстратов, В.П. Исследование влияния предварительной реагентной обработки на адсорбцию капролактама из технологического стока / В.П. Юстратов, Т.А. Краснова // Известия вузов. Строительство. – 2005. – № 10. – С. 85–88.

ФГБОУ ВПО «Кемеровский технологический институт
пищевой промышленности»,
650056, Россия, г. Кемерово, б-р Строителей, 47.
Тел./факс: (3842) 73-40-40
e-mail: office@kemtipp.ru

SUMMARY

T.A. Krasnova, O.V. Belyaeva, M.P. Kirsanov

**USE OF ACTIVATED CARBONS IN WATER PREPARATION
AND WATER REMOVAL PROCESSES**

Tertiary treatment and cleaning of drinking, natural and sewage water from organic matter of various classes, using activated carbons is investigated. Balance of adsorption of aliphatic and aromatic oxygen-containing, chlorine-containing and nitrogen bearing compounds from individual water and water-salt solutions, and mixes by domestic activated carbons is studied. The structure of mixes was chosen taking into account the combination of substances in actual practice. Influence of preliminary processing of activated carbons on extraction of organic substances is investigated. It is shown that processing by acid increases adsorption of phenols from both individual solutions and mixes. Adsorption of the substances containing amino/amido groups is favorably affected by oxidative modifying of adsorbents.

Adsorption, activated carbons, organic compounds.

Kemerovo Institute of Food Science and Technology
47, Boulevard Stroiteley, Kemerovo, 650056, Russia
Phone/Fax: +7(3842) 73-40-40
e-mail: office@kemtipp.ru

