

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бахтина И.А., Христенко М.С., Комарова Л.Ф. Исследование фазового равновесия в бинарных составляющих катализата бутилцеллозолява. // Журн. прикл. химии. – 1998. – Т.71, №6. – С.907 – 910.
2. Бахтина И.А., Христенко М.С., Комарова Л.Ф. Фазовые равновесия в тройных составляющих катализата бутилцеллозолява. // Журн. прикл. химии. – 1998. – Т.71, №6. – С.1078 – 1080.
3. Бахтина И.А., Христенко М.С., Комарова Л.Ф. Фазовые равновесия в смеси катализата бутил-

целлозолява в смеси с триэтиленгликолем. // Журн. прикл. химии. – 1998. – Т.71, №11. – С.1783 – 1786.

4. Патент РФ № 2159224. Способ выделения бутиловых эфиров моно- и диэтиленгликоля из продуктов оксиэтилирования бутилового спирта/ Бахтина И.А., Христенко М.С., Полякова Л.В., Комарова Л.Ф., Габутдинов М.С., Черевин В.Ф., Петров Ф.К., Габов В.А., Евдокимов Г.М., Аксанов И.М. – Москва: Российское агентство по патентам и товарным знакам, зарегистрирован 20.10.2000 г. – 10 с.

УДК: 541.183:543.8

ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАНИЯ НА АДсорбЦИЮ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ИЗ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ РАСТВОРОВ И ИХ СМЕСЕЙ

Краснова Т.А., Тимощук И.В., Горелкина А.К., Ожерельева А.В.

Исследовано влияние модифицирования активных углей на адсорбцию органических веществ из индивидуальных растворов и их смесей. Показано, что модифицирование АУ раствором соляной и серной кислот не влияет на адсорбцию формальдегида и хлороформа из смесей, однако приводит к увеличению адсорбционной емкости сорбентов по отношению к фенолу в 1,5 раза и хлорфенолу - в 2 раза.

Ключевые слова: адсорбция, активные угли, фенол, хлорфенол, хлороформ, формальдегид

Одной из наиболее важных задач при внедрении адсорбционных технологий является повышение ёмкости адсорбента по отношению к извлекаемому компоненту. Эта задача может быть достигнута изменением структуры и состояния поверхности адсорбента при использовании модификаторов различного типа [1]. В качестве модификаторов применяются растворы минеральных кислот, оснований, органических реагентов и т.п.

С целью изучения возможности повышения сорбционной емкости активных углей было выполнено исследование влияния предварительной обработки широко используемых в практике водоподготовки активных углей (АУ) марок АГ-ОВ-1, АГ-3, СКД-515, БАУ растворами соляной и серной кислот (2 моль/дм³) на эффективность адсорбции фенола, хлорфенола, хлороформа и формальдегида. Кроме того, для выяснения влияния концентраций модификатора на адсорбцию органических веществ было изучено влияние предварительной обработки АУ АГ-ОВ-1 растворами соляной и серной кислоты (4 моль/дм³) на эффективность адсорбции фенола и хлорфенола.

Известно [2,3], что обработка минеральными кислотами, в частности HCl, обычно проводится для удаления соединений железа, которые могут каталитически разлагать некоторые органические вещества. Кроме того, одновременно с удалением ионов железа на поверхности АУ происходит гидролиз эфирных групп и перегруппировка фенольных групп в хиноидные за счет адсорбции кислоты на поверхности угля. Таким образом взаимодействие минеральных кислот с углеродной поверхностью может приводить не только к частичной адсорбции модификатора на поверхности адсорбента, но и активации кислородсодержащих поверхностных групп (КФГ).

Исследования структурных характеристик модифицированных АУ (на примере сорбента марки АГ-ОВ-1) показали, что обработка АУ соляной кислотой практически не изменяет параметры пористости адсорбента - количество и соотношение микро- и мезопор не меняется (таблица 1).

Однако происходит изменение соотношения качественного и количественного состава КФГ поверхности сорбента, что подтверждается результатами ИК-спектроскопии.

ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАНИЯ НА АДсорбЦИЮ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ИЗ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ РАСТВОРОВ И ИХ СМЕСЕЙ

По данным ИК-спектроскопии, был оценен состав функциональных групп на поверхности промышленных и модифицированных образцов АУ АГ-ОВ-1 (рисунок 1).

Таблица 1 – Основные характеристики пористой структуры исследуемых образцов

образец	$S_{\text{микро}}$, м ² /г	$^a V_S$, см ³ /г	$V_{\text{микро}}$, см ³ /г	$^b V_{\text{мезо}}$, см ³ /г
АГ-ОВ-1	369	0,459	0,218	0,241
АГ-ОВ-1 _{НСI}	653	0,408	0,228	0,180

^a – общий объем пор с диаметрами менее 150 нм,

^b – объем мезопор, полученный из баланса $V_S - V_{\text{микро}}$

Анализ результатов ИК-диффузионного отражения с Фурье преобразованием (ИК–ДО ФП) при оценке состава функциональных групп на поверхности исследуемых образцов показал, что обработка соляной кислотой приводит к уменьшению интенсивности поглощения при 3500 см⁻¹ (колебания ОН-групп фенолов и карбоновых кислот) и 1600 см⁻¹ (составная частота колебаний С=С и СОО-групп). При этом возрастает интенсивность поглощения при 1670 см⁻¹ (колебания >С=О связей карбонильных и хиноидных групп), 1270 см⁻¹ (составная частота С-О – групп) и незначительно увеличивается интенсивность при 1750 см⁻¹ (С=О карбоксильная).

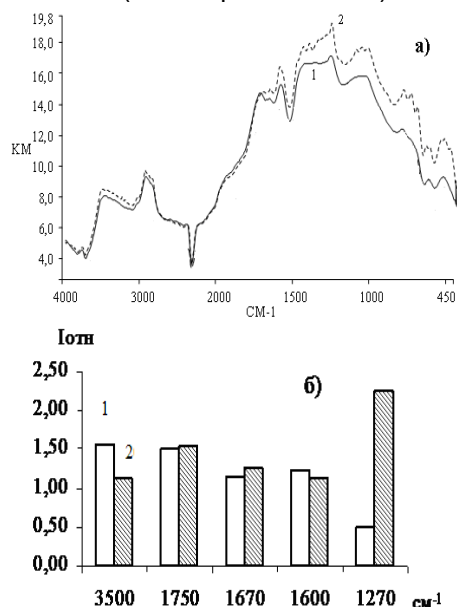
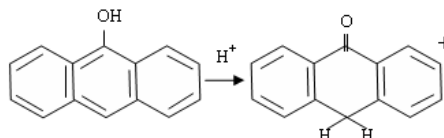


Рисунок 1 – а) ИК-спектры АУ АГ-ОВ-1: 1 – промышленный уголь, 2 – обработанный НСI; б) содержание кислородсодержащих функциональных групп на поверхности АУ марки АГ-ОВ-1 исходного (1) и обработанного (2) НСI (КМ – функция Кубелки – Мунка, $I_{\text{отн}}$ – интенсивность полосы поглощения КФГ относительно полосы сравнения (при 2960 см⁻¹)).

Можно предположить, что изменение интенсивности поглощения при 3500 см⁻¹ и при 1670 см⁻¹ связаны с перегруппировкой фенольных групп в карбонильные, происходящей вследствие взаимодействия адсорбированных ионов водорода с поверхностью АУ (уменьшение интенсивности при частоте колебания (ω) 3500 см⁻¹ и росту интенсивности при $\omega=1670$ см⁻¹):



Удаление ионов железа и протонирование освободившихся карбоксилат-ионов подтверждается ростом интенсивности при $\omega = 1750$ см⁻¹ и снижением при $\omega = 1600$ см⁻¹. Для уточнения количественного состава функциональных групп проведено титрование по Бему (таблица 2). Оценка состояния поверхности показала рост количества карбоксильных групп в 5 раз и лактонных – на 20%. Проведенные исследования показывают, что рост адсорбционной емкости АУ при модифицировании НСI связан с изменением соотношения КФГ и адсорбцией ионов водорода на поверхности сорбента, что приводит к образованию дополнительных адсорбционных центров, с которыми исследуемые органические вещества способны специфически взаимодействовать.

Таблица 2 – Состояние поверхности активных углей

Марка активного угля	Содержание кислорода активного в ммоль-экв/г угля ($n_{\text{кфг}}$, ммоль-экв/м ²)		
	-ОН фенольный	-СООН _{сильн} карбоксильный	-СОО-лактонный
СКД-515	0,181	-	0,157
АГ-ОВ-1	0,213	0,032	0,078
АГ-ОВ-1 _{НСI}	0,229	0,168	0,098
АГ-3	0,321	0,035	0,039

При обработке серной кислотой можно ожидать увеличения количества потенциальных адсорбционных мест за счет освобождения функциональных групп, кроме того, высока вероятность протекания процесса сульфирования поверхности активных углей. Проведенное ИК-спектроскопическое исследование обработанного образца (рисунки 2, 3 линия 4) позволило идентифицировать: сульфат-ионы по полосам при 1260 -1150 см⁻¹, 1080-1010 см⁻¹, 709 см⁻¹, кислородсодержащие группы по полосам 1670 см⁻¹ и 1750 см⁻¹ (С=О связь карбонильной и карбоксильной групп, соответственно). Обработка углей привела также

к заметному увеличению интенсивности полос поглощения на частотах 1400, 1586 см^{-1} (карбоксилат-ионы).

На модифицированных образцах активных углей проведена адсорбция органических веществ из водных растворов их смесей. Концентрации компонентов соответствовали их содержанию в конкретных технологических растворах.

Анализ изотерм адсорбции фенола и хлороформа при их совместном присутствии в соотношении 3:100 (ммоль/дм^3) из водных растворов (рисунок 4) показал, что в области малых концентраций фенола и хлороформа модифицирование кислотой практически не влияет на адсорбцию хлороформа, но приводит к увеличению адсорбции фенола, что подтверждают константы Генри (таблица 3), рассчитанные для адсорбции на технических и модифицированных активных углях [4].

Это обусловлено образованием активных центров (КФГ) кислотного характера (рисунок 1) и дополнительной адсорбцией фенола за счет водородных связей между ними и OH^- группой фенола.

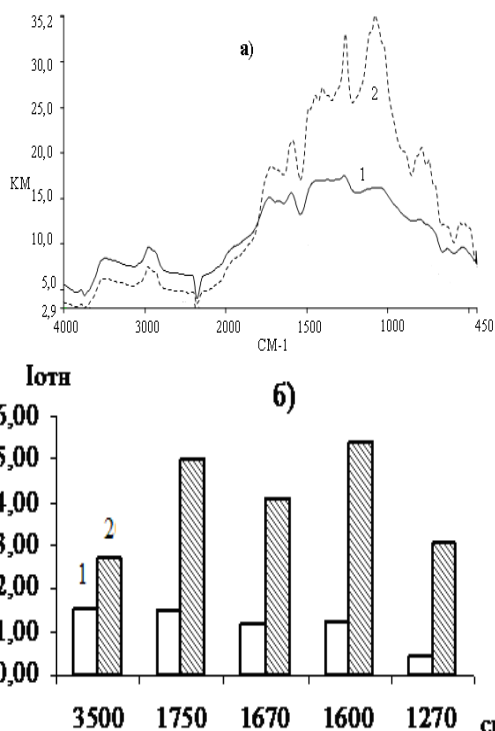


Рисунок 2 – а) ИК-спектры АУ АГ-ОВ-1: 1 – промышленный уголь, 2 – обработанный H_2SO_4 ; б) содержание кислородсодержащих функциональных групп на поверхности АУ марки АГ-ОВ-1 исходного (1) и обработанного (2) H_2SO_4 (KM – функция Кубелки – Мунка, $I_{\text{отн}}$ – интенсивность полосы поглощения КФГ относительно полосы сравнения (при 2960 см^{-1})).

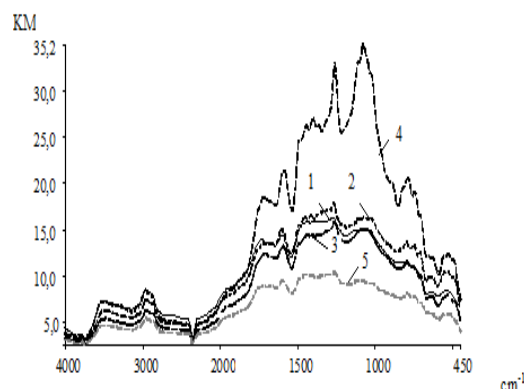


Рисунок 3 – ИК – ДО ФП спектры АУ АГ-ОВ-1: исходного (1) и модифицированных образцов: HCl (2); модифицированного HCl , после адсорбции хлорфенола(3); H_2SO_4 (4); модифицированного H_2SO_4 , после адсорбции хлорфенола(5).

Таблица 3 – Значения констант Генри для обработанных и технических углей при адсорбции хлороформа и фенола

Марка угля	хлороформ		фенол	
	К (для техн.)	К (обр. HCl)	К (для техн.)	К (обр. HCl)
СКД-515	4310	4310	936	1160
АГ-3	1330	1330	202	312
АГ-ОВ-1	1170	1170	207	272
БАУ	802	802	955	1492

$K_g = a_p / C_p$, где K_g – константа Генри на линейном участке изотермы; a_p – величина адсорбции, ммоль/г ; C_0 – равновесная концентрация раствора, ммоль/дм^3

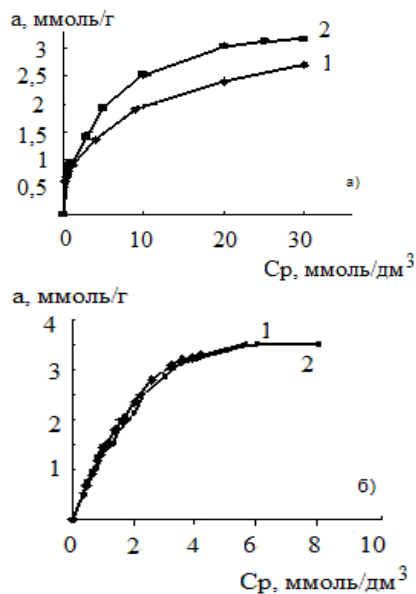


Рисунок 4 – Влияние предварительной обработки АУ АГ-ОВ-1 кислотой на адсорбцию фенола (1) и хлороформа (2) из водных растворов: 1 – АУ; 2 – АУ $_{\text{HCl}}$.

ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАНИЯ НА АДсорбЦИЮ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ИЗ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ РАСТВОРОВ И ИХ СМЕСЕЙ

На рисунке 5 представлены изотермы адсорбции фенола и формальдегида при совместном присутствии в соотношении 1:50 (ммоль/дм³) из водных растворов на активном угле АГ-3, который предварительно подвергли обработке соляной кислотой. Из полученных данных видно, что предварительная обработка сорбентов увеличивает адсорбцию фенола в присутствии формальдегида из водных растворов.

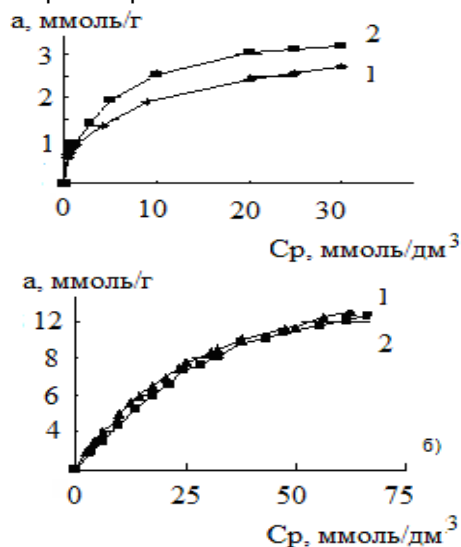


Рисунок 5 – Влияние предварительной обработки АУ АГ-3 кислотой на адсорбцию фенола (а) и формальдегида (б) из водных растворов: 1 – АУ; 2 – АУ_{НСl}.

Установлено, что предварительная кислотная обработка углеродного сорбента соляной кислотой на величину адсорбции формальдегида влияния не оказывает. Значения констант Генри, рассчитанные для адсорбции на промышленных и модифицированных углях (таблица 4), практически совпадают, что также подтверждает отсутствие влияния кислотной обработки АУ на процесс адсорбции формальдегида.

Таблица 4 – Значения константы Генри для обработанных и технических АУ марки АГ-3

Сорбат	К (для техн.)	К (обр.НСl)
формальдегид	470	470
фенол	340	440

Анализ изотерм адсорбции фенола и хлорфенола при их совместном присутствии в соотношении 11:1 (ммоль/дм³) из водных растворов (рисунок 6) на исходных и модифицированных кислотой образцах показал, что при обработке сорбентов соляной кислотой в области малых концентраций фенола (до 1,0 ммоль/дм³) и хлорфенола (до 1,5

ммоль/дм³) адсорбционная способность их изменяется незначительно, в области больших концентраций приводит к увеличению адсорбции как фенола, так и хлорфенола, что подтверждают константы Генри (таблица 5), рассчитанные для исследуемых систем.

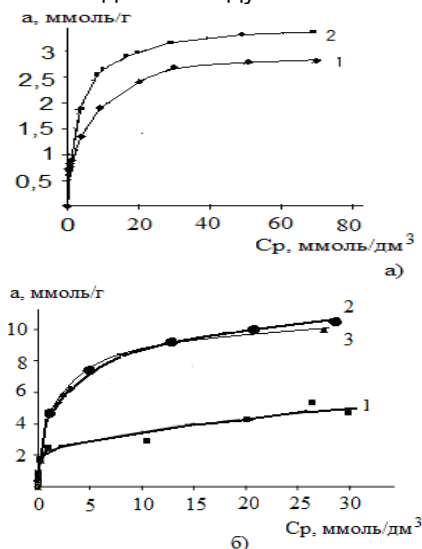


Рисунок 6 – Влияние предварительной обработки АУ АГ-ОВ-1 кислотой на адсорбцию фенола (а) и хлорфенола (б) из водных растворов: 1 – АУ; 2 – АУ_{НСl}; 3 – АУ_{Н2SO4}.

Таблица 5 – Значения константы Генри для обработанных и технических АУ марки АГ-ОВ-1

Сорбат	К (для техн.)	К (обр.НСl)
хлорфенол	1330	2200
фенол	700	925

Это обусловлено образованием активных центров (КФГ) кислотного характера (рисунок 1, 3) и дополнительной адсорбцией как фенола, так и хлорфенола за счет водородных связей между КФГ сорбентов и ОН-группами фенола и хлорфенола.

Для выяснения влияния концентраций модификатора на адсорбцию органических веществ была изучена адсорбция фенола и хлорфенола из водных растворов при совместном присутствии фенола и хлорфенола в соотношении 11:1 (ммоль/дм³) на исходных и модифицированных кислотами образцах. Установлено, что увеличение $C_{э\text{кв}}$ соляной кислоты до 4 моль/дм³ практически не приводит к изменениям адсорбционной емкости угля. В тоже время с увеличением концентрации серной кислоты до 4 моль/дм³ происходит более глубокое сульфирование, которое приводит к снижению адсорбционной способности модифицированных образцов по отношению к хлорфенолу, что подтверждается дан-

ными ИК-спектров модифицированного АУ, выражающимися резким ростом интенсивности на ИК-спектрах АУ в области $\omega = 1000 - 1260 \text{ см}^{-1}$ (рисунок 3 линия 4).

Таким образом, увеличение концентрации модификаторов выше 2 моль/дм^3 при использовании соляной кислоты не оказывает влияния на адсорбционную емкость угля, тогда как для серной кислоты наблюдается снижение сорбционной способности.

Проведенные исследования подтвердили зависимость адсорбционной емкости модифицированных АУ от состояния поверхности. Компоненты исследуемой смеси способны специфически взаимодействовать с образовавшимися в результате обработки кислотами дополнительными адсорбционными центрами.

Совокупность полученных результатов позволяет сделать вывод, что модифицирование кислотой активных углей не оказывает

влияния на адсорбцию формальдегида и хлороформа из водных растворов, в то же время позволяет увеличить адсорбцию фенола в 1,5 раза и хлорфенола – 2 раза.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тарковская, И.А. Окисленный уголь. Киев.: Наукова думка, 1981. – 200 с.
2. Краснова, Т.А. Влияние предварительной подготовки АУ на адсорбционное извлечение п-хлорфенола / Т.А.Краснова, О.В.Беляева, А.К. Горелкина // Естественные и технические науки. - 2005. - № 5. – С. 147-148.
3. Краснова, Т.А. Модифицирование АУ с целью повышения их сорбционной емкости / Т.А.Краснова, А.К. Горелкина, И.В. Чеканникова // Актуальные проблемы современной науки. - Москва. - 2006. - № 6. – 146-147 с.
4. Бельчинская Л.И., Ткачева О.А. Влияние кислотной обработки на сорбцию формальдегида природными материалами // Химия и химическая технология. 1999, Т.39, вып.6. С. 56-59.

АДСОРБЦИЯ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ УГЛЕРОДНЫМ АДСОРБЕНТОМ ПОСЛЕ РЕАГЕНТНОГО МОДИФИЦИРОВАНИЯ

Беляева О.В., Краснова Т.А., Фролов Е.С.

Изучено влияние обработки углеродного адсорбента пероксидом водорода на его структуру и свойства. Показано, что данное модифицирование изменяет как пористые характеристики, так и состояние поверхности активного угля. Исследование адсорбции анилина и пиридина из водных растворов модифицированным адсорбентом показало, что окисление активного угля H_2O_2 увеличивает извлечение пиридина, тогда как адсорбция анилина уменьшается.

Ключевые слова: адсорбция, анилин, пиридин, модифицирование, углеродный адсорбент

ВВЕДЕНИЕ

Наиболее эффективным способом очистки малоконцентрированных сточных вод от органических соединений являются адсорбционные методы с использованием активных углей (АУ). Одним из способов повышения адсорбционной емкости сорбентов является их модифицирование с использованием как реагентных (обработка кислотами, щелочами, газообразными и жидкими окислителями) так и безреагентных (термические, механические и др.) методов.

При адсорбции органических веществ, в структуру которых входят полярные функциональные группы, следует учитывать возможность формирования специфических связей

адсорбтива с кислородсодержащими группами (КФГ) на поверхности адсорбента. Поэтому для повышения адсорбции данных соединений активными углями наиболее эффективным является окислительное модифицирование [1, 2].

Целью работы являлось изучение влияния окисления углеродного адсорбента пероксидом водорода на его пористую структуру, химическое состояние поверхности и адсорбционные характеристики при извлечении из водных растворов пиридина и анилина.

В качестве адсорбентов использовались промышленный активный уголь (АУ) марки АГ-ОВ-1 (ПО "Сорбент, г. Пермь) (образец I) и его окисленный последовательно 36% и 10% раствором H_2O_2 образец (II) [3].