

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].

АДСОРБЦИЯ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ УГЛЕРОДНЫМ АДСОРБЕНТОМ ПОСЛЕ РЕАГЕНТНОГО МОДИФИЦИРОВАНИЯ

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пористые характеристики АУ оценивались по низкотемпературной адсорбции азота. Исследования показали (табл. 1), что модифицирование приводит незначительному уменьшению суммарной площади поверхности ($S_{БЭТ}$) и суммарного объема пор (V_{Σ}) адсорбента. Объем микропор ($V_{\text{микро}}$) АУ увеличивается.

Таблица 1 – Характеристики пористой структуры активных углей

Образец	$S_{БЭТ}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_{\Sigma}, \text{ см}^3/\text{г}$	$V_{\text{микро}}, \text{ см}^3/\text{г}$
I	682	0.46	0.22
II	670	0.45	0.32

* поры диаметром менее 150 нм

Изменение химического состояния поверхности активного угля изучалось методами ИК- спектроскопии и потенциометрического титрования.

Согласно данным ИК- спектроскопии (рис. 1) в спектре модифицированного образца не наблюдается значительных изменений. Несколько возросла интенсивность полос при 1130 см^{-1} (-C-O- связь спиртов и простых эфиров), 3650 см^{-1} (колебания неассоциированной -ОН группы) и 1730 см^{-1} (>C=O связь карбоксильной группы).

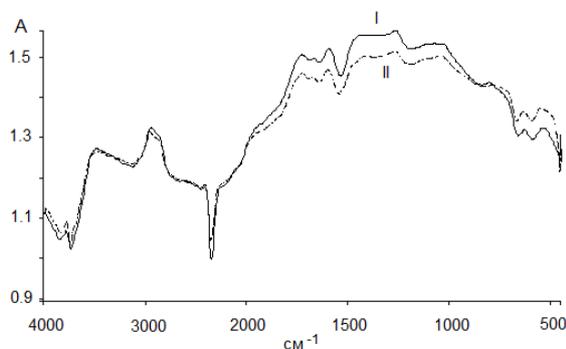


Рисунок 1 – ИК-спектры промышленного (I) и окисленного H_2O_2 (II) активного угля марки АГ-ОВ-1.

Количественная оценка содержания титруемых поверхностных соединений кислорода (КФГ) показала (таблица 2), что обработка H_2O_2 приводит к незначительному увеличению общего количества КФГ кислотного типа, в основном за счет образования фенольных групп. Количество основных групп (пиронные и хромоновые структуры) возрастает в ~ 1.5 раза, а титруемых карбонильных групп (альдегидные и кетонные) снижается. Данные хорошо согласуются с результатами ИК-спектроскопии.

Адсорбция пиридина и анилина исследовалась в условиях равновесия. Концентрация веществ варьировалась от $10 \text{ мг}/\text{дм}^3$ до $5 \text{ мг}/\text{дм}^3$. Содержание компонентов определялось по собственному поглощению растворов в УФ - области.

Таблица 2 – Содержание поверхностных соединений кислорода в образцах активных углей

Количество КФГ, ммоль-экв/г	Образец	
	I	II
основных	0.48	0.70
кислотных: общее	0.32	0.37
-ОН	0.21	0.25
-COOH _{сильн}	0.03	0.03
-COOH _{слаб}	0.08	0.09
>C=O	2.08	1.71

Изотермы избыточной адсорбции Гиббса представлены на рис. 2-3. Анализ начальных участков изотерм адсорбции (рисунок 2-3, б) позволил отнести их к Н-типу по классификации Гильса [4], что свидетельствует о наличии специфического взаимодействия сорбент – сорбат. При этом модифицирование углеродного адсорбента усиливает его для пиридина и ослабляет в случае анилина.

Основные параметры адсорбции органических веществ рассчитывались с использованием уравнений Ленгмюра и Дубинина – Радускевича.

Расчеты показали (таблица 2), что модифицирование увеличивает практически в 2 раза как предельный адсорбционный объем компонента (W_0), так и предельную адсорбционную емкость монослоя пиридина (Γ_0). В случае анилина предельный адсорбционный объем компонента (W_0) уменьшается на 30%, тогда как емкость монослоя (Γ_0) и площадь поверхности сорбента, занимаемая компонентом (S), увеличиваются на 15%.

Увеличение емкости монослоя и суммарной площади поверхности, занимаемых как анилином, так и пиридином, очевидно, связаны с изменением пористых характеристик адсорбента в результате модифицирования. Общее увеличение адсорбции пиридина происходит благодаря изменению свойств поверхности активного угля. Для пиридина в большей степени, чем для анилина характерно образование водородных и донорно – акцепторных связей с кислородсодержащими поверхностными группами. Снижение адсорбции анилина в этом случае связано с ростом адсорбции растворителя (воды), молекулы которой также способны специфически адсорбироваться на поверхностных соединениях кислорода.

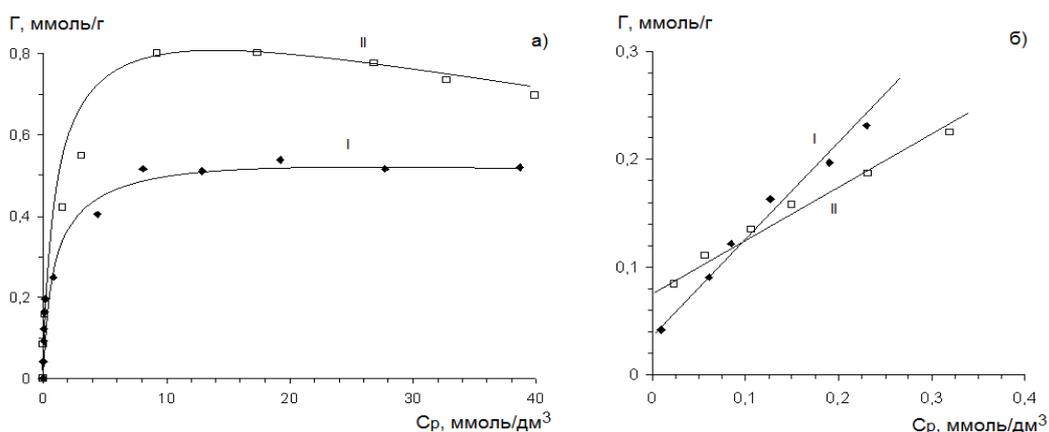


Рисунок 2 – Изотермы избыточной адсорбции пиридина промышленным (I) и окисленным H_2O_2 (II) активным углем марки АГ-ОВ-1: а – в исследуемом интервале концентраций; б – начальные участки.

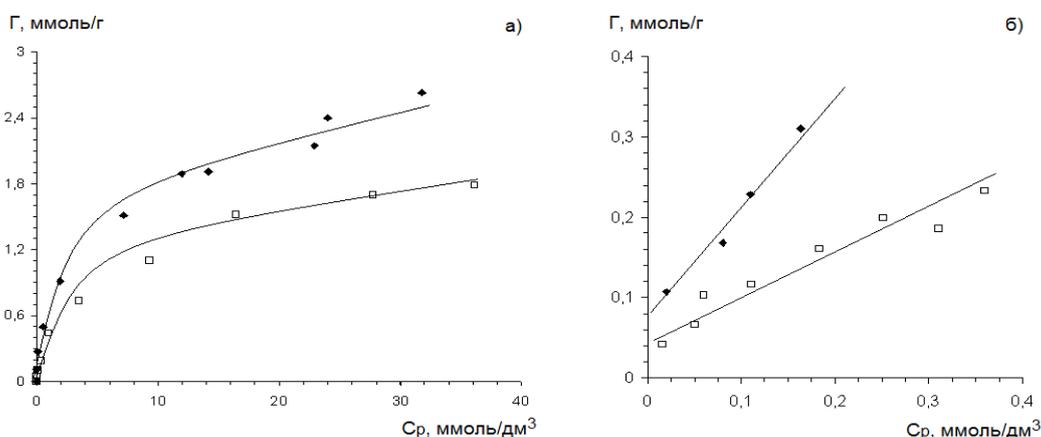


Рисунок 3 – Изотермы избыточной адсорбции анилина промышленным (I) и окисленным H_2O_2 (II) активным углем марки АГ-ОВ-1: а- в исследуемом интервале концентраций; б- начальные участки.

Таблица 3 – Параметры адсорбции пиридина и анилина из водного раствора образцами активного угля

Образец	$W_0, \text{см}^3/\text{г}$	$\Gamma_0, \text{ммоль}/\text{г}$	$S, \text{м}^2/\text{г}$
пиридин			
I	0.07	0.50	115
II	0.15	1.02	230
анилин			
I	0.25	1.04	258
II	0.18	1.19	300

ВЫВОДЫ

Проведенные исследования показали что модифицирование пероксидом водорода приводит к изменению пористой структуры и состояния поверхности активного угля, значительно улучшает адсорбцию пиридина из низкоконцентрированных водных растворов,

однако неблагоприятно сказывается на адсорбции анилина.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Moreno-Castilla C. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials // Carbon **42** (2004). – p. 83-94.
2. Краснова Т. А., Беляева О. В., Голубева Н. С. Очистка промышленных сточных вод от азотсодержащих органических соединений. - Кемерово: КемТИПП, 2011. - 146 с.
3. Юстратов В. П., Краснова Т. А., Беляева О. В., Алексеева О. А. Способ получения модифицированного активного угля. Пат. 2240863 Россия, МПК⁷ B01J20/20, C01B31/08. (Кемеровский технологический институт пищевой промышленности). - № 2003133936; Заявл. 2003.11.21; Опубл. 2004.11.27, Бюл. № 33.
4. Парфит Г., Рочестер К. Адсорбция из растворов на поверхностях твёрдых тел: пер. с англ. / Под ред. – М.: Мир, 1986. – 488 с.