

АДСОРБЦИЯ ПИРИДИНА И ФЕНОЛА ИЗ ОРГАНО-МИНЕРАЛЬНОЙ СМЕСИ МОДИФИЦИРОВАННЫМИ КИСЛОТОЙ АКТИВНЫМИ УГЛЯМИ

О.В. Беляева, Н.С. Голубева, Т.А. Краснова

Кемеровский технологический институт пищевой промышленности.

б-р Строителей, 47, Кемерово, Россия, 650056

Исследована адсорбция фенола и пиридина из органо-минеральных сточных вод модифицированными кислотой активными углями. Показано, что модифицирование адсорбентов увеличивает адсорбцию органических компонентов. Изменение адсорбционной емкости зависит от природы активных углей.

Ключевые слова: адсорбции, фенол, пиридин, органо-минеральные сточные воды, обработка активированным углем.

В настоящее время одной из наиболее серьезных экологических проблем различных промышленных регионов, к числу которых относится и Кемеровская область, является загрязнение водного бассейна производственными стоками. Проблема усугубляется несовершенством используемых на предприятиях технологических процессов, а также отсутствием эффективных методов очистки сточных вод, которые часто представляют собой сложные органо-минеральные смеси. Сточные воды коксохимического производства содержат пиридин, фенол, а также роданиды и соли аммония. Пиридин практически не поддается биохимическому разложению, поэтому традиционная биологическая очистка оказывается недостаточно эффективной [1]. Фенол является предшественником более опасных соединений (диоксинов и т.д.). Использование адсорбционных технологий позволяет решить проблему очистки многих сложносоставных низкоконцентрированных промышленных стоков, при этом наиболее универсальными адсорбентами являются активные угли.

Для улучшения адсорбционной способности сорбентов, а также повышения их селективности используют предварительную обработку различными типами модификаторов. Наиболее простым и доступным способом модифицирования является обработка активных углей разбавленными растворами минеральных кислот. Предварительное модифицирование активных углей раствором HCl с концентрацией 2 моль/дм³ повышает адсорбцию из водных растворов фенола, *n*-хлорфенола и ϵ -капролактама, однако снижает адсорбцию пиридина [2—5].

Изучение извлечения пиридина и фенола из органо-минеральных смесей [6] выявило, что введение минеральных солей или второго органического компонента может резко изменить адсорбционное поведение исследуемой системы. Это затрудняет вывод о влиянии модифицирования адсорбентов кислотой на адсорбционное поведение этой системы без проведения экспериментальных исследований.

Целью данной работы было выявление влияния предварительной обработки углеродных адсорбентов раствором HCl на адсорбцию смеси пиридина и фено-

ла из раствора, содержащего KSCN и NH₄Cl. В качестве объектов исследования были выбраны промышленные активные угли (АУ) марок АГ-ОВ-1 (образец I) и СКД-515 (образец II) (ОАО «Сорбент» г. Пермь). Модифицирование адсорбентов проводилось согласно методике, описанной в [5], полученным образцам была присвоена маркировка I-к и II-к для АГ-ОВ-1 и СКД-515 соответственно. Изменение пористых характеристик активных углей после модифицирования оценивалось по результатам низкотемпературной адсорбции азота на приборе «Сорботометр М» (производство ИК СО РАН г. Новосибирск).

Обработка кислотой в большей степени влияет на пористые характеристики АУ марки СКД-515 (табл. 1). У образца II-к значительно возрастает суммарная площадь поверхности ($S_{БЭТ}$), тогда как суммарный объем пор (V_S) и объем мезопор ($V_{мезо}$) уменьшаются более чем на 20%. Для образца I-к также отмечается уменьшение объема мезопор, изменение суммарного объема пор и объема микропор ($V_{микро}$) находится в пределах погрешности эксперимента.

Таблица 1

Характеристики активных углей

Образец АУ	Пористые характеристики				Количество КФГ, ммоль/г	
	$S_{БЭТ}, \text{М}^2/\text{г}$	$V_S, \text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{микро}}, \text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{мезо}}, \text{см}^3/\text{г}$	-ОН	-COOH
I	682	0,46	0,22	0,24	0,21	0,11
I-к	710	0,41	0,23	0,18	0,23	0,27
II	791	0,56	0,36	0,20	0,19	0,16
II-к	931	0,46	0,33	0,13	0,12	0,28

Качественный и количественный анализ растворов кислоты после контакта с адсорбентами показывает высокое содержание ионов железа (~ 1 г/дм³). Можно предположить, что расширение имеющихся мезопор происходит в основном вследствие удаления с поверхности пор оксидов железа, которые присутствуют в исходном сырье, а также добавляются в качестве катализаторов процесса активации при производстве активных углей [7].

Изменение состояния поверхности адсорбентов (количества кислородсодержащих функциональных групп (КФГ) кислотного типа) изучалось по данным потенциометрического титрования по Бёму. Результаты титрования свидетельствуют об изменении состояния поверхности модифицированных адсорбентов (см. табл. 1). Количество фенольных групп для образца I-к незначительно увеличивается, а для образца II-к — уменьшается. Это связано, вероятно, с особенностями органо-минерального состава (для АГ-ОВ-1 характерно высокое содержание оксидов кремния) и состояния поверхности адсорбентов и, как следствие, с различным механизмом взаимодействия кислоты и поверхностных групп активных углей. Увеличение количества фенольных КФГ для I-к может происходить в основном благодаря гидролизу сложноэфирных (лактонных и лактольных) групп [5], уменьшение их количества для II-к — преимущественно из-за частичной перегруппировки фенольных групп в карбонильные [3; 8]. Резкий рост количества карбоксильных групп для всех модифицированных образцов связан, вероятно, в большей степени не с образованием новых кислотных групп на поверхности активных углей, а с адсорбцией модификатора на поверхности адсорбента [3].

Адсорбция пиридина и фенола из органо-минеральной смеси изучалась в статических условиях на модельных растворах в широком интервале концентраций. Соотношение органических и минеральных компонентов соответствовало реальным сточным водам [1]. Равновесную концентрацию в растворе пиридина определяли УФ-спектрофотометрией, фенола — фотоколориметрически по реакции с 4-аминоантипирином.

Экспериментальные изотермы адсорбции пиридина и фенола представлены на рис. 1, 2. Анализ области низких равновесных концентраций свидетельствует, что на модифицированных кислотой образцах происходит изменение формы изотерм. При адсорбции пиридина на образце П-к (рис. 1 б) форма изотермы изменяется с *L* на *S* по классификации Гильса, что характерно для адсорбции пиридина из индивидуального водного раствора на модифицированных кислотой активных углях [5]. Это может свидетельствовать об образовании ионов пиридиния и, как следствие, снижении адсорбционного извлечения.

При адсорбции фенола изменяется крутизна изотерм, причем для АГ-ОВ-1 она уменьшается, а для СКД-515 — увеличивается (рис. 2 б). Можно предположить, что происходит частичное ослабление взаимодействия сорбент — сорбат для первого образца модифицированного активного угля и его усиление для второго.

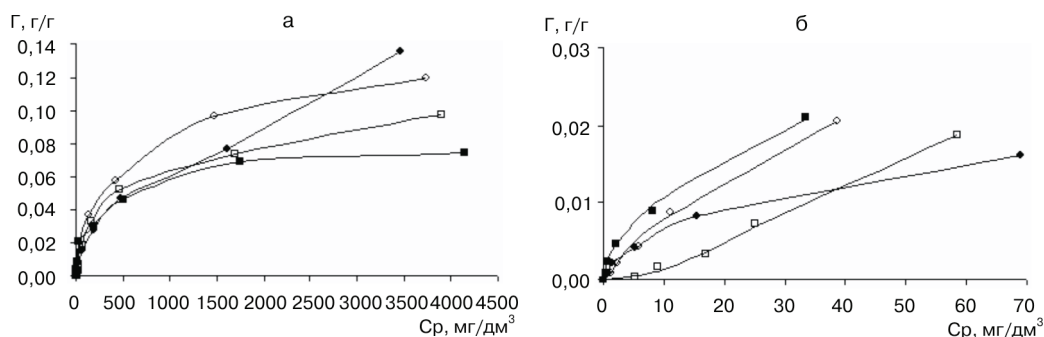


Рис. 1. Изотермы адсорбции пиридина на активных углях марок АГ-ОВ-1 (■), СКД-515 (●) и их модифицированных кислотой образцах (маркеры □ и ○, соответственно): а — в широком интервале равновесных концентраций; б — начальные участки

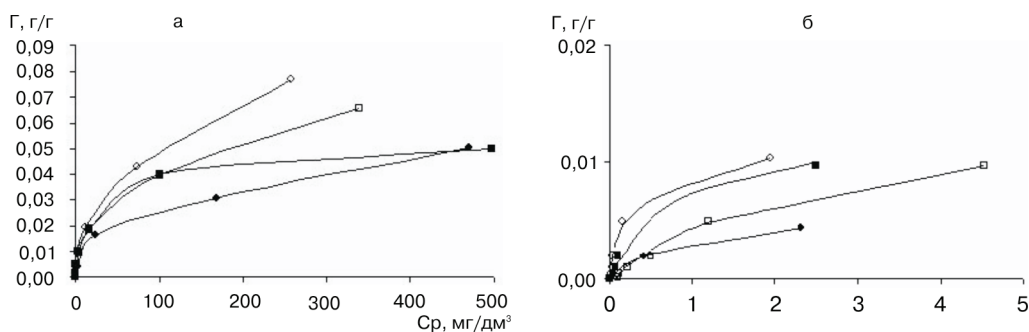


Рис. 2. Изотермы адсорбции фенола на активных углях марок АГ-ОВ-1 (■), СКД-515 (●) и их модифицированных кислотой образцах (маркеры □ и ○, соответственно): а — в широком интервале равновесных концентраций; б — начальные участки

Для полной характеристики сорбционного извлечения исследуемых компонентов полученные изотермы были проанализированы в координатах мономолекулярной (уравнение Ленгмюра) и полимолекулярной (уравнение Дубинина—Радушкевича) адсорбции [8; 12]. Рассчитанные параметры адсорбции представлены в табл. 2. Следует отметить, что для изотермы адсорбции пиридина на модифицированном образце СКД-515 в линеаризованных координатах используемых уравнений наблюдается два линейных участка, свидетельствующих об изменении механизма адсорбции с ростом концентрации. Это в совокупности с отрицательным значением предельной адсорбционной емкости монослоя (Γ_m) при низких равновесных концентрациях подтверждает вероятность взаимодействия молекул пиридина с адсорбированным на поверхности АУ-модификатором с образованием катионов пиридиния, а также невозможность использования в этом случае уравнения полимолекулярной адсорбции.

Таблица 2

Параметры адсорбции пиридина и фенола

Вещество	Образец	Γ_0 , г/г	Γ_m , мг/г	W_0 , см ³ /г	S , м ² /г	E' , кДж/моль	χ , нм
Пиридин	I	0,24	70,3	0,24	205	15,60	0,77
	I-к	0,38	105,9	0,39	309	16,17	0,74
	II	0,16	64,5	0,16	188	17,56	0,68
	II-к	12,8 0,21	-8,4 91,3	13,0 0,21	— 268	10,03 16,33	1,20 0,73
Фенол	I	0,12	51,5	0,11	145	13,42	0,89
	I-к	0,16	77,9	0,15	219	15,04	0,80
	II	0,16	51,4	0,15	145	13,48	0,89
	II-к	0,24	69,2	0,22	195	12,57	0,95

Расчет величины предельной адсорбционной емкости монослоя (Γ_m) показывает (см. табл. 2) увеличение этой характеристики для изучаемых органических веществ на 51% и 35—40% для I-к и II-к соответственно. Сравнивая значения предельной избыточной адсорбции Гиббса (Γ_0) компонентов можно отметить, что модифицирование кислотой угля АГ-ОВ-1 приводит к более сильной адсорбции пиридина, а СКД-515 — фенола. Можно предположить, что образование первого молекулярного слоя адсорбатов на поверхности обработанных кислотой активных углей протекает приблизительно одинаково, тогда как последующее объемное заполнение пор отличается. Так объемная адсорбционная фаза СКД-515 обогащается в большей степени фенолом, а АГ-ОВ-1 — пиридином. Возможно, это связано с большей адсорбцией кислоты на поверхности АУ марки СКД-515.

Значения характеристической энергии адсорбции E' и среднего размера поруширины занимаемых щелевидных пор χ позволяют предположить, что адсорбция обоих компонентов протекает в доступных микропорах (максимальный эффективный диаметр молекул пиридина и фенола составляет 0,67 и 0,73 нм соответственно).

Оценка удельной поверхности адсорбентов, заполненных адсорбатами S и предельного адсорбционного объема W_0 компонентов показала, что адсорбция фенола и пиридина при совместном присутствии может протекать по объемному механизму не только в микропорах, но и в мезопорах.

Модифицирование кислотой активных углей позволяет повысить адсорбцию как пиридина, так и фенола из их смеси с минеральными солями.

Наиболее благоприятно обработка кислотой сказывается на увеличении адсорбционной емкости активного угля марки АГ-ОВ-1 (адсорбция обоих компонентов возрастает в широком интервале концентраций).

Изменение адсорбции извлекаемых компонентов, вероятно, зависит от строения и состояния поверхности адсорбентов.

Особенности адсорбционного поведения обоих компонентов на АУ марки АГ-ОВ-1, возможно, связано не только с образованием дополнительных адсорбционных центров при гидролизе сложноэфирных поверхностных групп, но и более прочным закреплением адсорбированного модификатора.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Кагасов В.М., Пименов И.В.* Очистка и использование сточных вод коксохимических предприятий // *Кокс и химия*. — 1991. — № 3.
- [2] *Сколубович Ю.Л., Краснова Т.А., Самойлова Н.А., Сапина Н.В.* Изучение адсорбции фенола в статических условиях на углеродных сорбентах // *Известия вузов. Строительство*. — 2001. — № 11.
- [3] *Краснова Т.А., Беляева О.В., Горелкина А.К., Наследникова Г.И.* Влияние предварительной подготовки активных углей на адсорбционное извлечение *n*-хлорфенола // *Естественные и технические науки*. — 2005. — № 5. — С. 147—148.
- [4] *Астракова Т.В., Юстратов В.П., Соловьева Ю.В.* Особенности взаимодействия ϵ -капролактама с поверхностью активных углей // *Журнал физической химии*. — 2006. — № 6.
- [5] *Кирсанов М.П., Беляева О.В.* Извлечение пиридина из водных сред. — Кемерово: КемТИПП. 2005.
- [6] *Краснова Т.А., Голубева Н.С.* Очистка сточных вод от органических компонентов коксохимического производства // *Экология и промышленность России*. — 2008, июль.
- [7] *Мухин В.М., Тарасов А.В., Клушин В.Н.* Активные угли России. М.: *Металлургия*, 2000.
- [8] *Солдатов А.И.* Структура и свойства поверхности углеродных материалов // *Вестник Челябинского университета. Серия 4. Химия*. — 2001. — № 1.

ADSORPTION OF PYRIDINE AND PHENOL FROM ORGANIC-MINERAL MIXTURE BY THE ACIDE-TREATED ACTIVATED CARBONS

O. Belyaeva, N. Golubeva, T. Krasnova

Kemerovo Technological Institute of Food Industry
bl. Builders, 47, Kemerovo, Russia, 650056

Adsorption of phenol and pyridine from organic-mineral wastewater with the help of acide-treated activated carbons has been investigated. It was shown that the modifying of adsorbents increases adsorption of organic components. Adsorption capacity change depends on the activated carbon nature.

Key words: adsorption, phenol, pyridine, organic-mineral wastewater, acide-treated activated carbons.