
СТРАНИЧКА МОЛОДОГО УЧЕНОГО

УДК 662.71:544.77

Влияние предварительной термической обработки активных углей на адсорбционное извлечение анилина и фенола

О. В. БЕЛЯЕВА, Т. А. КРАСНОВА, А. В. АНИКИНА

*Кемеровский технологический институт пищевой промышленности,
бульвар Строителей, 46, Кемерово 650056 (Россия)**E-mail: ecolog1528@yandex.ru*

(Поступила 22.03.10; после доработки 22.04.10)

Аннотация

Изучено влияние предварительного прогрева активного угля при температуре 250 °С на пористые характеристики адсорбента и состояние его поверхности. Проведен сравнительный анализ адсорбционного извлечения анилина и фенола из водных растворов исходными и предварительно прогретыми образцами адсорбента. Показано, что термическая обработка активного угля повышает адсорбцию анилина и практически не влияет на адсорбцию фенола.

Ключевые слова: предварительно прогретые активные угли, адсорбция, анилин, фенол**ВВЕДЕНИЕ**

Известно, что адсорбция зависит не только от пористых характеристик адсорбента, но и от состояния его поверхности. При использовании пористых углеродных адсорбентов рекомендуется предварительно их прогревать при температурах 105–300 °С для удаления поглощенных при хранении газообразных веществ и паров воды [1]. Однако в работе [2] отмечается, что углеродная поверхность способна хемосорбировать кислород в указанном интервале температур с образованием непрочных поверхностных соединений типа C_xO_y . Кислотность последних зависит от условий прогрева (при температуре до 110 °С образуются соединения предположительно основного характера, а выше 200 °С – преимущественно кислотного типа).

Предварительный прогрев активных углей (АУ) значительно повышает адсорбцию из

водных растворов ϵ -капролактама и пиридина [3, 4], способных специфически взаимодействовать с кислородсодержащими функциональными поверхностными группами (КФГ) углеродной поверхности.

Нами исследовано влияние термической обработки активного угля на адсорбцию анилина и фенола из водных растворов. Молекулы исследуемых ароматических веществ также имеют функциональные группы, способные взаимодействовать с КФГ различного типа углеродной поверхности.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектом исследования был выбран активный уголь марки АГ-ОВ-1 (ОАО “Сорбент”, Пермь), который предварительно отсеивался, отмывался дистиллированной водой от пыли и сушился на воздухе (образец I). Да-

лее часть угля подвергалась термической обработке при температуре 250 °С в течение 5 ч на воздухе (образец II).

Удельную поверхность (S), объем микро- и мезопор (V) определяли по низкотемпературной адсорбции азота на анализаторе удельной поверхности “Сорбтометр М” (ИК СО РАН, Новосибирск).

ИК-спектры диффузного отражения (ИК ДО) регистрировали на Фурье-спектрометре System 2000 (Perkin-Elmer). Полученные спектры подвергались преобразованию Кубелки – Мунка с помощью программного пакета IRDM. Разностный спектр образца II получен вычитанием из него спектра образца I.

Состав органической части АУ изучался по данным элементного анализа. Содержание серы определялось на элементном анализаторе SC-432 (LECO), содержание углерода, водорода и азота – на элементном анализаторе CHN-1000 (LECO). Содержание кислорода рассчитывалось по разности общего количества органического вещества и суммарного содержания элементов С, Н и N.

Содержание кислорода в “активной” форме рассчитывали как сумму его содержания в виде карбоксильных, фенольных и карбонильных групп, а в “неактивной” форме – по разности между общим количеством и количеством “активного” кислорода. Количество карбонильных групп определяли по реакции с гидроксиламином солянокислым, карбоксильных и фенольных групп – потенциометрическим титрованием по Бему [5, 6].

Адсорбция органических веществ изучалась в статических условиях на модельных растворах при соотношении навеска адсорбента/объем исследуемого раствора, равном 1 : 100, с концентрацией компонентов 0.5–50.0 ммоль/дм³. Определение концентрации анилина проводилось по собственному поглощению растворов при 230 нм, фенола – по реакции образования окрашенного соединения с 4-аминоантипирином [7] при 490 нм на приборе СФ-46 методом абсолютной калибровки.

Величина избыточной адсорбции Гиббса рассчитывалась по формуле

$$\Gamma = \frac{(C - C_p)V}{m} \quad (1)$$

где Γ – избыточная адсорбция Гиббса, ммоль/г; C , C_p – начальная и равновесная концентрации определяемого компонента соответственно, ммоль/дм³; V – объем исследуемого раствора, дм³; m – масса навески адсорбента, г.

Адсорбционные характеристики АУ оценивались с использованием уравнения Дубинина – Радускевича:

$$\Gamma = \frac{W_0}{V_m} \exp \left[- \left(\frac{RT \ln(C_n/C_p)}{E\beta} \right)^2 \right] \quad (2)$$

где W_0 – предельный объем адсорбционного пространства, см³/г; V_m – молярный объем адсорбата, см³/моль; E – характеристическая энергия адсорбции, кДж/моль; β – коэффициент аффинности; C_n , C_p – концентрации насыщенного и равновесного растворов соответственно, моль/дм³. Также использовано уравнение БЭТ [8]:

$$\Gamma = \Gamma_m \frac{K}{(1 - C_p/C_n)[1 + (K + 1)C_p/C_n]} C_p/C_n \quad (3)$$

где Γ_m – адсорбционная емкость насыщенного монослоя, моль/г; K – константа уравнения полимолекулярной адсорбции; C_p и C_n – концентрации равновесного и насыщенного растворов соответственно, моль/дм³.

Теплота адсорбции при заполнении монослоя Q (в Дж/моль) рассчитывалась по формуле $-Q = RT \ln(K + 1)$ (4)

где K – константа уравнения полимолекулярной адсорбции (см. уравнение (3)).

Удельная поверхность адсорбента, заполненная адсорбатом (S_a), вычислялась по формуле $S_a = S_0 \Gamma_m N_A$ (5) где S_0 – площадь проекции молекулы адсорбата, м²; Γ_m – адсорбционная емкость насыщенного монослоя, моль/г; N_A – постоянная Авогадро, моль⁻¹.

Некоторые используемые в расчетах параметры органических веществ приведены в табл. 1.

ТАБЛИЦА 1
Характеристики исследуемых веществ

| Адсорбат | V_m , см ³ /моль | M , г/моль | S_0 , нм ² [9] | C_n , [10] моль/дм ³ | β |
|---|----------------------------------|-----------------|--------------------------------|--------------------------------------|---------|
| C ₆ H ₅ OH | 87.96 | 94.113 | 0.440 | 0.8628 | 1.09 |
| C ₆ H ₅ NH ₂ | 91.14 | 93.128 | 0.416 | 0.3912 | 1.13 |

ТАБЛИЦА 2

Характеристики образцов углеродных сорбентов I и II

| Параметр | I | II |
|---|-------|-------|
| $S_{\text{БЭТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$ | 682 | 619 |
| $S_{\text{микро}}, \text{ м}^2/\text{г}$ | 369 | 433 |
| $V_{\text{S}}, \text{ см}^3/\text{г}$ | 0.46 | 0.42 |
| $V_{\text{микро}}, \text{ см}^3/\text{г}$ | 0.22 | 0.27 |
| $V_{\text{мезо}}, \text{ см}^3/\text{г}$ | 0.24 | 0.15 |
| Содержание элементов*, %: | | |
| C^{daf} | 96.54 | 92.98 |
| H^{daf} | 0.62 | 0.56 |
| N^{daf} | 1.16 | 1.15 |
| S^{d} | 0.26 | 0.27 |
| $O_{\text{общ}}^{\text{daf}}$ | 1.68 | 5.31 |
| $O_{\text{акт}}^{\text{daf}}$ | 1.67 | 1.98 |
| $n_{\text{КФГ}}, \text{ ммоль-экв./г}$: | | |
| -ОН | 0.21 | 0.36 |
| -COOH: | | |
| сильнокислотные | 0.03 | 0.06 |
| слабокислотные | 0.08 | 0.05 |
| >C=O | 2.29 | 2.32 |

Примечания. 1. $S_{\text{БЭТ}}$ – суммарная удельная поверхность; $S_{\text{микро}}$ – удельная поверхность микропор; V_{S} – общий объем пор; $V_{\text{микро}}, V_{\text{мезо}}$ – объемы микро- и мезопор соответственно. 2. d, daf – пересчет на сухой и сухой беззольный уголь соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Сравнительный анализ результатов определения удельной поверхности, объема микро- и мезопор исходного (I) и предварительно прогретого (II) образцов показал, что пористые характеристики АУ изменяются незначительно (табл. 2). В результате прогрева несколько уменьшаются суммарная удельная поверхность и общий объем пор, в то время как удельная поверхность и объем микропор увеличиваются.

Анализ данных ИК ДО-спектроскопических исследований (рис. 1) свидетельствует о том, что термическая обработка при 250 °С приводит к увеличению на поверхности АУ карбонильных и хиноидных групп (валентные колебания связи >C=O при 1630–1710 см^{-1}). Возрастает интенсивность полос при 1500–1600 см^{-1} (в этой области проявляются колебания сопряженных групп –C=C–, >C=O; групп >COO⁻ и R–O–R', где R и R' – фенольные или винильные радикалы) и 1250–

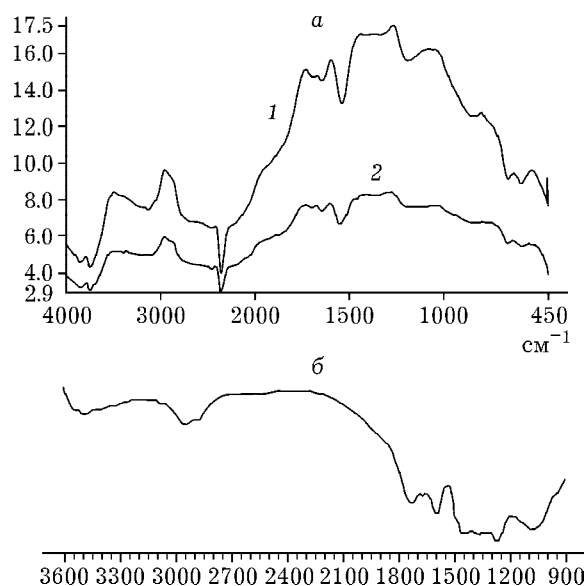


Рис. 1. ИК ДО-спектры исходный (а) и разностный для образца II (б) АУ марки АГ-ОВ-1: 1, 2 – образцы I, II соответственно.

1100 см^{-1} (валентные колебания связи –C–O– спиртов и простых эфиров) [11].

Результаты элементного анализа позволяют сделать вывод о поглощении активным углем при прогреве кислорода и снижении за счет этого доли углерода (см. табл. 2). Определение количества “активных” КФГ показало, что при термической обработке происходит не только поглощение кислорода, но и частичная трансформация уже имеющихся функциональных групп. Так, количество фенольных и сильнокислотных карбоксильных групп возрастает, тогда как число слабокислотных – уменьшается.

Количество карбонильных групп практически не изменяется. Сопоставление данных о содержании “общего” и “активного” кислорода свидетельствует о том, что основное изменение состояния поверхности происходит за счет образования “неактивных” КФГ (к ним относят обычно хиноидные и простые эфирные группы), что согласуется с данными ИК ДО-спектроскопии.

Изотермы адсорбции исследуемых активных углей приведены на рис. 2. Анализ изотерм и рассчитанных параметров адсорбции показал, что термическая обработка такого типа практически не влияет на адсорбцию фенола (все изменения находятся в пределах погрешности эксперимента), тогда как адсорб-

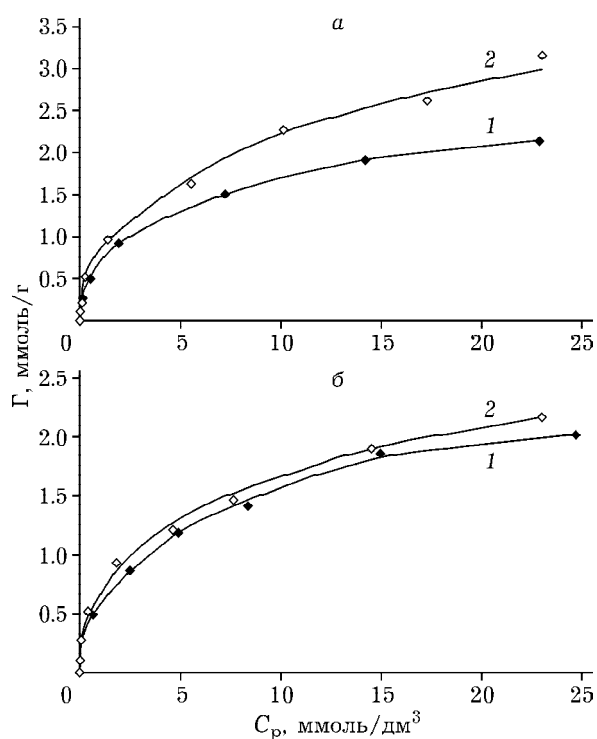


Рис. 2. Изотермы адсорбции анилина (а) и фенола (б) образцами активного угля: 1, 2 – образцы I, II соответственно.

ция анилина возрастает. Величина теплоты адсорбции (Q) указывает на наличие специфического взаимодействия между молекулами исследуемых органических веществ и поверхностными группами. Сопоставление рассчитанной величины предельного адсорбционного объема (W_0) по анилину (табл. 3) с пористыми характеристиками для образца II (см. табл. 2) позволяет предположить, что в данном случае происходит объемное заполнение не только микро-, но и мезопор.

Увеличение предельного адсорбционного объема для фенола составило около 3 %, тог-

да как для анилина – около 40 %. Величина адсорбционной емкости насыщенного монослоя (Γ_m) изменяется для фенола в пределах 10 %, тогда как для анилина – более чем на 70 % (см. табл. 3).

Поскольку изменение пористых характеристик АУ в процессе прогрева адсорбента незначительно, повышение адсорбции анилина преимущественно обусловлено увеличением содержания КФГ на поверхности термически окисленного адсорбента, общее количество которых в пересчете на элементарный кислород ($O_{\text{общ}}^{\text{daf}}$) возрастает в три раза. При этом прирост адсорбции возможен за счет специфического взаимодействия сорбент – сорбат, что подтверждается большим изменением емкости монослоя по анилину. С учетом структуры анилина можно предположить, что такое взаимодействие происходит главным образом за счет образования водородной связи между аминогруппой анилина и КФГ кислотного типа углеродной поверхности (фенольные и карбоксильные группы), количество которых увеличивается приблизительно на 50 %.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований установлено, что предварительный прогрев активного угля практически не изменяет его пористых характеристик, но приводит к увеличению на его поверхности количества кислородсодержащих функциональных поверхностных групп. Изменение состояния поверхности происходит в основном за счет “неактивного” кислорода (образования хиноидных и простых эфирных групп). При этом также повышается количество “активного” кислорода в виде фенольных и сильнокислотных карбоксильных групп. Предварительная термическая обработка активного угля приводит к росту адсорбции анилина и практически не влияет на адсорбцию фенола. Повышение адсорбции, по-видимому, обусловлено увеличением доли анилина, адсорбированного за счет специфического взаимодействия. Последнее связано с возрастанием на углеродной поверхности количества КФГ кислотного типа.

ТАБЛИЦА 3

Адсорбционные характеристики образцов активных углей

| Образец | W_0 , см ³ /г | E , кДж/моль | Γ_m , ммоль/г | $-Q$, кДж/моль | S_a , м ² /г |
|---------------|-------------------------------|-------------------|-------------------------|--------------------|------------------------------|
| Фенол | | | | | |
| I | 0.226 | 14.75 | 0.93 | 19.76 | 234 |
| II | 0.232 | 15.34 | 1.02 | 20.41 | 255 |
| Анилин | | | | | |
| I | 0.240 | 11.85 | 1.02 | 17.65 | 255 |
| II | 0.329 | 11.12 | 1.78 | 17.32 | 294 |

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Смирнов А. Д. Сорбционная очистка воды. Л.: Химия, 1982. С. 28–32.
- 2 Тарковская И. А. Окисленный уголь. Киев: Наук. думка, 1981. 200 с.
- 3 Юстратов В. П., Краснова Т. А., Астракова Т. В. // Химия и технология воды. 1998. Т. 20, № 4. С. 23–30.
- 4 Краснова Т. А., Беляева О. В., Кирсанов М. П., Шишлянникова Н. Ю. // ЖФХ. 2004. Т. 78, № 8. С. 1531–1534.
- 5 Черонис Н. Д., Ма Г. С. Микро- и полумикрометоды органического функционального анализа. М.: Химия, 1973. С. 463–465.
- 6 Boehm H. P. // Carbon. 2002. Vol. 40. P. 145–149.
- 7 Лурье Ю. Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия, 1984. С. 374–377.
- 8 Когановский А. М., Клименко Н. А., Левченко Т. М., Рода И. Г. Адсорбция органических веществ из воды. Л.: Химия, 1990. 256 с.
- 9 Кельцев Н. В. Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1984. 592 с.
- 10 Новый справочник химика и технолога. Химическое равновесие. Свойства растворов. С-Пб.: АНО НПО “Профессионал”, 2004. С. 427–430.
- 11 Преч Э. Определение строения органических соединений. / Пер. с англ. М.: Мир, 2006. 439с.