

ВЛИЯНИЕ ПРИСУТСТВИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ КОМПОНЕНТОВ различной природы на адсорбцию анилина ИЗ СТОЧНЫХ ВОД углеродными адсорбентами

Исследована адсорбция анилина из водных растворов и смесей анилин – нитробензол и анилин – динил. Показано, что присутствие нитробензола снижает адсорбцию анилина. Влияние динила зависит от особенностей пористой структуры адсорбентов. На адсорбентах с большой долей мезопор адсорбция анилина повышается.

Введение

Сточные воды предприятий органического синтеза зачастую представляют собой сложные, многокомпонентные, высокотоксичные, иногда практически не поддающиеся разделению растворы или эмульсии. Локальная очистка стоков и возвращение в производство как очищенной воды, так и извлечённых ценных органических компонентов являются перспективным направлением в создании экологически безопасных промышленных производств.

К числу наиболее опасных загрязнителей окружающей среды, сбрасываемых с промышленными сточными водами, можно отнести ароматические азотсодержащие соединения (в том числе анилин). Отличительной особенностью данных веществ является сочетание их высокой токсичности с низкой степенью биохимической трансформации.

Существующие методы очистки сточных вод от анилина (экстракция, пароциркуляционный метод, гальванохимическое окисление, озонирование, фотокаталитические, электрофизические, электрокаталитические методы, ионный обмен), как правило, довольно дороги, длительны, требуют больших затрат электроэнергии. При этом образуются вторичные загрязнения и безвозвратно теряются ценные компоненты, содержащиеся в сточных водах [1].

О.В. Беляева*,
кандидат химических наук, доцент,
докторант кафедры аналитической химии и экологии,
Кемеровский технологический институт пищевой промышленности

Т.А. Краснова,
доктор технических наук, профессор,
заслуженный эколог РФ, заведующая кафедрой аналитической химии и экологии,
Кемеровский технологический институт пищевой промышленности



Для очистки малоконцентрированных стоков эффективным может быть применение адсорбционных технологий. При этом наиболее универсальными сорбентами остаются углеродные материалы. Большое количество выпускаемых промышленностью марок активных углей (АУ), а также появление новых углеродных адсорбентов позволяет подобрать наиболее эффективные и экономически целесообразные сорбенты для создания экологически безопасных промышленных технологий очистки сточных вод. Как правило, адсорбционное извлечение компонента может резко измениться при введении в систему других веществ, что также необходимо учитывать при разработке технологий очистки сточных вод. Степень такого изменения будет зависеть как от свойств извлекаемых веществ, так и адсорбентов.

Целью данной работы является изучение влияния присутствия нитробензола и динила

* Адрес для корреспонденции: ecolog1528@yandex.ru

(эвтектической смеси, состоящей из 26.5% дифенила и 73.5% дифенилового эфира) на адсорбцию анилина из водных растворов углеродными адсорбентами.

Материалы и методы исследования

Адсорбционные исследования проводились на модельных растворах с концентрацией анилина от 10 до 900 мг/дм³ (при более высоких концентрациях эмульсия анилин – динил расслаивалась). При изучении смеси компонентов соблюдалось соотношение, соответствующее содержанию органических веществ в реальных сточных водах (3:1 и 15:1 для систем анилин – нитробензол и анилин – динил, соответственно). В качестве сорбентов использовались АУ марок АГ-ОВ-1, АГ-5 (НПО «Сорбент», г. Пермь) и АБГ (ЗАО «Карбоника Ф», г. Красноярск). Все сорбенты предварительно отмывались дистиллированной водой от пылевых фракций и высушивались до воздушно-сухого состояния.

Адсорбция проводилась в статических условиях при соотношении АУ:раствор 1:100, время контакта углеродных сорбентов с раствором составляло 24 ч. Содержание анилина определялось фотоколориметрическим методом при длине волны 540 нм по реакции диазотирования и азосочетания с образованием красителя пунцового Т [2]. Нитробензол и динил не мешают определению анилина.

Адсорбционные характеристики углеродных адсорбентов оценивались с использованием уравнений БЭТ (1) и Дубинина-Радушкевича (2) [3]

$$a = a_{max} \frac{K}{(1 - C_p/C_s) \cdot [1 + (K+1) \cdot C_p/C_s]} \cdot C_p/C_s, \quad (1)$$

А.В. Аникина, аспирант кафедры аналитической химии и экологии, Кемеровский технологический институт пищевой промышленности

В.С. Шишкин, аспирант кафедры аналитической химии и экологии, Кемеровский технологический институт пищевой промышленности

где a_{max} – адсорбционная ёмкость насыщенного монослоя, моль/г; K – константа уравнения полимолекулярной адсорбции; C_p и C_s – концентрации равновесного и насыщенного растворов, соответственно, моль/дм³.

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

где W_0 – предельный объём адсорбционного пространства, см³/г; V_m – мольный объём адсорбата, см³/моль; E – характеристическая энергия адсорбции, кДж/моль; β – коэффициент аффинности; C_s , C_p – концентрации насыщенного и равновесного растворов, соответственно, моль/дм³.

Теплота адсорбции при заполнении монослоя Q (Дж/моль) рассчитывалась по формуле (3):

$$-Q = RT \ln(K + 1), \quad (3)$$

где K – константа уравнения полимолекулярной адсорбции (3).

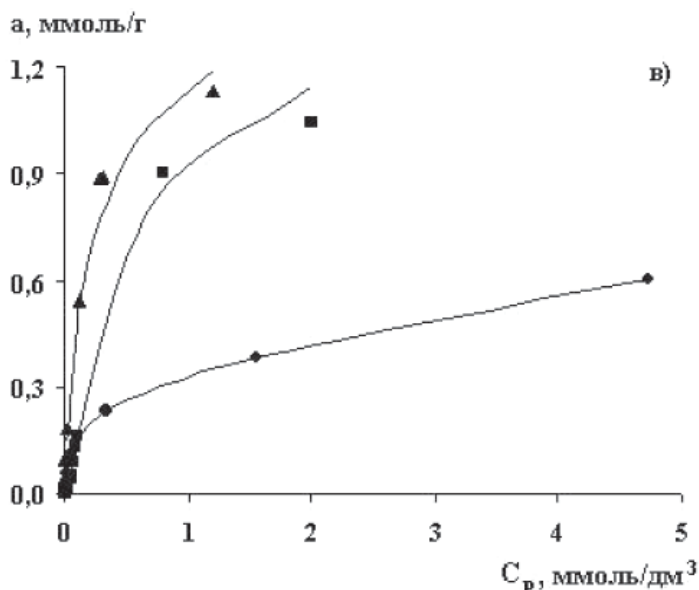
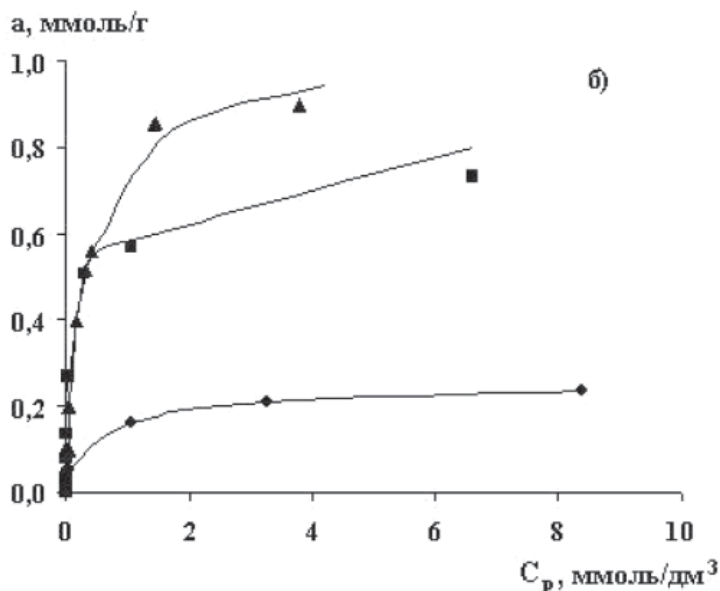
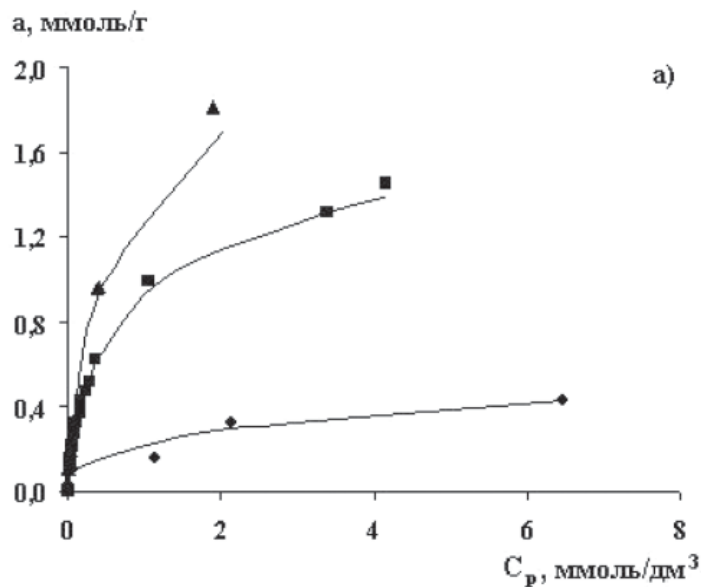
Удельная поверхность адсорбента, заполненная адсорбатом (S_a), вычислялась по формуле (4):

$$S_a = S_0 \cdot a_{max} \cdot N_A, \quad (4)$$

где S_0 – площадь проекции молекулы адсорбата, м²; a_{max} – адсорбционная ёмкость насыщенного монослоя, моль/г; N_A – постоянная Авогадро, моль⁻¹.

Структурные характеристики модифицированных АУ исследовали по низкотемпературной адсорбции азота на анализаторе удельной поверхности «Сорбтометр М» (производство Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск).





Количество поверхностных соединений кислорода определяли: карбонильных ($>C=O$) – по реакции с $NH_2OH \cdot HCl$, сумму карбоксильных (сильнокислотных, $-COOH$), лактонных (слабокислотных, $-COO-$) и фенольных ($-OH$) – реакцией ионного обмена с $NaOH$, сумму карбоксильных и лактонных – с Na_2CO_3 , карбоксильных – с $NaHCO_3$ [4, 5].

Результаты и их обсуждение

Анализ полученных изотерм адсорбции (рис. 1) показал, что сорбция анилина зависит как от присутствия посторонних компонентов в растворе, так и свойств сорбентов. При адсорбции смесей веществ на АУ марки АГ-5 (рис. 1 в) наблюдается изменение форм изотерм адсорбции анилина с S на L (по классификации Гильса) в присутствии нитробензола и Н в присутствии динила [6]. Такое поведение может свидетельствовать об изменении взаимодействия в системе сорбент – сорбат – растворитель.

Значение теплоты адсорбции заполненного монослоя (Q) (табл. 1) предполагает наличие специфического взаимодействия (например, водородной связи) между анилином и поверхностью адсорбента для всех исследуемых систем.

Введение нитробензола в систему АУ – водный раствор анилина приводит к резкому снижению предельного адсорбционного объёма (W_0), занимаемого анилином (табл. 1). Это вполне согласуется с теоретическими положениями адсорбции, согласно которым при адсорбции смеси менее растворимый компонент вытесняет более растворимый из адсорбционной фазы (предельная растворимость анилина составляет 3.64 %, нитробензола – 0.19 %) [7].

Величина ёмкости насыщенного монослоя (a_{max}) для сорбентов марок АГ-ОВ-1 и АБГ также уменьшается, тогда как для АГ-5 – увеличивается.

Добавление динила к водному раствору анилина приводит к росту ёмкости насыщенного монослоя (a_{max}) для всех исследуемых адсорбентов и предельного адсорбционного объёма (W_0) для АГ-ОВ-1 и АБГ (табл. 1). Эти результаты оказались несколько неожиданными, поскольку растворимость динила составляет 0.02 % [7].

Рис. 1. Изотермы адсорбции анилина углеродными адсорбентами марок АГ-ОВ-1 (а), АБГ (б) и АГ-5 (в) из водных растворов: индивидуального (■); в присутствии нитробензола (●); в присутствии динила (▲).

Таблица 1

Параметры адсорбции анилина углеродными адсорбентами

марка АУ	АГ-ОВ-1			АБГ			АГ-5		
	I	II	III	I	II	III	I	II	III
W_0 , см ³ /г	0,24	0,07	0,41	0,14	0,03	0,17	0,35	0,08	0,22
a_{max} ммоль/г	1,02	0,44	2,06	0,9	0,24	0,93	0,23	0,40	0,96
$-Q$, кДж/моль	17,6	15,8	17,6	18,4	18,6	18,8	23,8	20,5	22,4
S_a , м ² /г	255	111	516	224	59,0	234	57,0	100	241

I- индивидуальный водный раствор; II- смесь с нитробензолом (соотношение 3:1); III- смесь с динилом (15:1).

Для АУ марки АГ-ОВ-1 для данной системы характерна адсорбция не только в доступных по размеру микропорах, но и на поверхности мезопор и макропор. Об этом свидетельствуют сопоставимые величины W_0 и суммарного объема пор адсорбента (V_S), а также превышение значения удельной площади поверхности адсорбента (S_a), занятой анилином, площади поверхности микропор ($S_{\text{микро}}$) АУ (табл. 2).

Различие в адсорбционном поведении АУ по отношению к анилину связано, вероятно, с особенностями структуры и состояния поверхности адсорбентов. Большее количество слабокислотных (лактонных) КФГ для АУ марки АГ-5 по сравнению с АГ-ОВ-1 приводит как к усилению адсорбции воды, так и блокированию части микропор. Адсорбция второго органического компонента позволяет вытеснить растворитель с поверхности адсорбента, увеличивая тем самым доступ молекулам анилина к поверхностным КФГ, однако уменьшая долю анилина в объеме микропор.

Уменьшение адсорбции анилина в присутствии динила на АГ-5 связано, вероятно, с особенностями распределения пор исследуе-



мого адсорбента. Можно предположить, что объемные молекулы дифенила и дифенилового эфира при адсорбции блокируют часть микропор, затрудняя адсорбцию анилина. При этом они, адсорбируясь на поверхности мезопор, могут выступать для молекул анилина вторичными адсорбционными центрами. Это приводит к росту адсорбции анилина как на АГ-ОВ-1, доля мезопор у которого высока, так и для АБГ, являющегося мезопористым адсорбентом.

Заключение

Проведенные исследования показали, что сопутствующие компоненты оказывают значительное влияние на адсорбцию анилина из водных растворов. Присутствие нитробензола приводит к значительному уменьшению адсорбции анилина. Степень влияния динила зависит от структуры адсорбента. При наличии у АУ большого количества мезопор адсорбция анилина повышается, у преимущественно микропористых АУ наблюдается снижение адсорбционной емкости.

Таблица 2

Характеристики углеродных адсорбентов

образец	структурные характеристики					содержание КФГ, ммоль-экв/г			
	$S_{БЭТ}$, м ² /г	$S_{\text{микро}}$, м ² /г	* V_S , см ³ /г	$V_{\text{микро}}$, см ³ /г	$V_{\text{мезо}}$, см ³ /г	-ОН	-COOH	-COO-	>C=O
АГ-ОВ-1	682	369	0.46	0.22	0.24	0.21	0.03	0.08	2.08
АБГ	419	-	0.26	0.02	0.24	0.13	0.02	0.04	3.70
АГ-5	925	554	0.60	0.46	0.13	0.17	0.03	0.16	2.07

*- общий объем пор диаметром менее 150 нм.



Литература

1. Краснова Т.А. Очистка промышленных сточных вод от азотсодержащих органических соединений / Т.А. Краснова, О.В. Беляева, Н.С. Голубева. Кемерово: КемТИПП, 2011. 145 с.
2. Новиков Ю.Ю. Методы исследования качества воды водоемов. / Ю.Ю. Новиков,

Ключевые слова:

адсорбция,
анилин,
активные угли

К.О. Ласточкина, З.Н. Болдина. М.: Медицина, 1990. 400 с.

3. Когановский А.М. Адсорбция органических веществ из воды / А.М. Когановский, Н.А. Клименко, Т.М. Левченко, И.Г. Рода. Л.: Химия, 1990. 256 с.

4. Черонис Н.Д. Микро- и полумикрометоды органического функционального анализа / Н.Д. Черонис, Г.С. Ма. М.: Химия, 1973. С.463–465.

5. Boehm H.P. Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment // Carbon. 40 (2002). P. 145 – 149.

6. Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел: Пер. с англ. / Под ред. Г. Парфита, К. Рочестера. М.: Мир, 1986. 488 с.

7. Новый справочник химика и технолога. Химическое равновесие. Свойства растворов. С-Пб.: АНО НПО «Профессионал», 2004. С. 427-430.



O.V. Belyaeva, T.A. Krasnova, A.V. Anikina, V.S. Shishkin

ORGANIC COMPOUND INFLUENCE ON ANILINE ADSORPTION FROM WASTEWATER BY CARBON ADSORBENTS

The adsorption of aniline from aqueous solutions and mixtures of aniline – nitrobenzene, and aniline – dinil has been studied. The presence of nitrobenzene was proved to decrease

the adsorption of aniline. Dinil influence depends on the structure of the adsorbent. On high mesopores adsorbents degree of aniline adsorption was shown to increase.

Key words: adsorption, aniline, activated carbon