

Сравнение сорбента МИУ-С с различными АКТИВНЫМИ УГЛЯМИ с помощью экспресс-метода контроля **МЕТИЛЕНОВОГО ГОЛУБОГО**

Сорбент МИУ-С широко и успешно применяется в фильтрах водоподготовки и водоочистки. В технической и справочной литературе по водоочистке параметр «осветляющая способность по метиленовому голубому, мг/г» используется для характеристики сорбентов. Применение экспресс-метода для оценки указанного параметра при сравнении различных сорбентов с МИУ-С позволило уточнить область применения метиленового голубого для характеристики сорбентов.

Введение

Сорбционная активность различных материалов в справочной литературе характеризуется сорбцией красителя метиленового голубого (МГ) с брутто-формулой по системе Хилла – $C_{16}H_{18}ClN_3S$ с размером молекулы около 1,5 нм и молекулярным весом 319,86 мг [1]. Использование МГ очень удобно, т.к. позволяет легко оценить эффективность обесцвечивания синего раствора. Инструментальные методики контроля качества сорбентов по сорбционной емкости МГ (ЕМ) были разработаны для березовых углей ОУ [2] и БАУ [3]. Впоследствии по этим методикам стали оценивать различные материалы, используемые для очистки воды, широко варьируя параметры сорбционного процесса и без учета стереохимического строения МГ, влияющего на его сорбцию из воды.

Размер молекулы МГ не позволяет ей проникать в микропоры. Применение сорбентов с переходными порами (мезопорами) радиусом 2-50 нм по классификации ИЮПАК для извлечения крупномолекулярных примесей происходит при более эффективном использовании поверхности порового пространства.

Площадь поверхности переходных пор обычно определяется методом Брунауэра, Эммета и Теллера по емкости мономолекулярного

М.Г. Тарнопольская*,

кандидат технических наук, старший научный сотрудник, директор ООО «МИУ-Сорб»

Е.А. Соловьева,

научный сотрудник, Учреждение Российской академии наук Институт проблем комплексного освоения недр РАН



слоя жидкого азота при температуре – 196 °С на поверхности измельченного до размера 0,25-0,5 мм, высушенного и дегазированного образца.

Сорбент МИУ-С, производимый ООО «МИУ-Сорб» из длиннопламенных каменных углей, имеет БЭТ-поверхность в пределах 70-120 (в среднем 80) кв.м/г. Для природных углей БЭТ-поверхность характеризует только поверхность, занятую мезопорами, т.к. при низких температурах сорбционное пространство микропор в природных углях сжимается, чем предотвращается диффузия жидкого азота в микропоры. Мезопористая поверхность МИУ-С состоит из пор радиусом около 2 нм [4].

На поверхности МИУ-С присутствуют активные карбоксильные и фенольные группы, способные к гидролитической сорбции катионов и анионов. Поровое и химическое строение МИУ-С обеспечивает высокий

* Адрес для корреспонденции: sorbent@migmail.ru

эффект его применения в фильтрах очистки воды не только от молекул нефтепродуктов, но и от катионов и анионов металлов, аминов и нитратов, СПАВ различного заряда и пр. Стандартное определение ПСОЕ [5] образцов МИУ-С 1 фракцией 2-5 мм, МИУ-С 2 фракцией 0,7-3 мм и МИУ-С 3 фракцией 0,7-2 мм с поверхностью 74 кв.м/г составило, соответственно, по анионам 348, 404 и 462 мг-экв/г, по катионам 372, 458 и 476 мг-экв/г и для 0,25-0,5 мм – 600 мг-экв/г. Буферность щелочных и кислых растворов в присутствии МИУ-С позволяет, в частности, при регенерации МИУ-С щелочным раствором в фильтрах очистки воды от нефтепродуктов не осуществлять принудительную нейтрализацию [6].

Мезопористый характер порового пространства МИУ-С и наличие активных поверхностных радикалов на его поверхности позволило нам использовать его как эталон для сравнения с другими материалами, отличающимися поровым или химическим строением, используя ЕМ в качестве индикатора активности.

Исследованиями, результаты которых представлены ниже, мы попытались установить зависимость между ЕМ и величиной БЭТ-поверхности различных сорбентов, различающихся поровой структурой, фракционным составом и химической активностью, а также влияние на ЕМ условий контакта сорбента с

Ключевые слова:
экспресс-метод,
метиленовый голубой,
сорбенты,
МИУ-С,
нефтепродукты

раствором МГ. Кроме того, в нашу задачу входила проверка возможности применения ЕМ для характеристики сорбентов, используемых для очистки воды от нефтепродуктов.

Материалы и методы исследования

Для сравнительной оценки влияния структуры пор аналогичные опыты были проведены на активных углях различного порового строения и величины БЭТ-поверхности: БАУ, имеющего поры различного размера, микропористых СПБ и Zobelle и сорбенте китайского производства – *Anji Huasen Bamboo*. Длиннопламенные угли из разных месторождений, несмотря на одинаковую степень метаморфизма, широко варьируются по структуре порового пространства и химическому строению поверхности и не все длиннопламенные угли могут использоваться для очистки воды. Поэтому одновременно с опытами на нескольких образцах нашего сорбента МИУ-С, имеющих различную БЭТ-поверхность, было проведено исследование эффективности сорбции МГ на 2-х образцах длиннопламенных углей Д 1 и Д 2, отобранных из разных пластов одного месторождения Кузнецкого угольного бассейна с малой величиной БЭТ-поверхности.



Для определения ЕМ использовался экспресс-метод визуального контроля процесса обесцвечивания раствора МГ в течение 2-часового статического контакта. Соотношение массы сорбента и концентрации МГ в опытах было принято из условия возможности и достоверности визуального определения объема обесцвеченного раствора красителя. Для статического двухчасового контакта предварительно высушенного образца сорбента весом 1 г ($\pm 0,001$ г) с раствором МГ концентрацией 0,01 %, 0,015 %, 0,05 % и 0,15 % раствор МГ прибавляли порциями по 1-5 мл, встряхивали, закрывали колбу пробкой и оставляли без перемешивания. Если раствор обесцвечивался менее чем за 2 ч, то к нему на 2 ч добавляли следующую порцию в объеме 1мл исходного раствора и так продолжали до полного обесцвечивания последней порции раствора. Количество обесцвеченного раствора соответствовало объему раствора, обесцвеченного не более чем за 2 ч. Разница между результатами параллельно проведенных опытов составила 6-10 %. Для сравнения активности различных сорбентов использовалось несколько фракций с обязательным включением фракции 0,25-0,5 мм, использованной нами при определении БЭТ-поверхности.

Таблица 1

Сорбционная емкость различных сорбентов по метиленовому голубому

№	Наименование сорбента	БЭТ-поверхность, м ² /г	Фракция, мм	Концентрация раствора МГ, %			
				0,01	0,015	0,05	0,15
				Сорбционная емкость, мг/г			
1	МИУ-С	85	0,25-0,5	1,1	1,6	–	–
2	МИУ-С	85	0,063-0,25	–	2,9	–	–
3	МИУ-С	74	0,7- 3,0	0,6	0,9	2	3
4	МИУ-С	74	0,25 – 0,5	0,9	1,3	2,8	4,5
5	МИУ-С	74	0,063-0,25	2,1	2,9	5,25	6,75
6	МИУ-С	74	< 0,063	6,2	9,3	15	24
7	МИУ-С	66	0,25-0,5	0,8	1,05	–	–
8	МИУ-С	66	0,063-0,25	–	1,9	–	–
9	Д 1	2,2	0,5-2,0	–	1,05	–	–
10	Д 1	2,2	0,25-0,5	–	1,35	–	–
11	Д 1	2,2	0,063-0,25	–	3,15	–	–
12	Д 1	2,2	<0,063–	–	9,0	–	–
13	Д 2	1,8	0,25-0,5	–	0	–	–
14	БАУ	396	2,0-5,0	–	–	–	10,5
15	БАУ	396	0,25-0,5	2,5	3,75	–	18
16	БАУ	396	0,063-0,25	–	7,8	–	–
17	СПБ	825	0,25-0,5	0,8	1,05	–	–
18	Zobelle	882	0,25-0,5	1,1	1,5	–	–
19	Anji Huasen Bamboo Carbon	99	0,25-0,5	0,3	0,3	–	–

Примечание: символ «–» означает отсутствие данных

Проверка влияния внешнекинетической диффузной составляющей на ЕМ проводилась варьированием продолжительности статического контакта и перемешиванием на шуттель-аппарате, влияние внутренней диффузии проявилось при варьировании фракционного состава сорбентов.

Результаты и их обсуждение

Параметры и результаты исследования приведены в *табл. 1* и на *рис. 1, 2*. Как видно из *табл. 1* величина ЕМ всех образцов МИУ-С при неизменном поровом и химическом строении зависит от трех параметров – величины поверхности и фракционного состава сорбента, а также исходной концентрации обесцвеченного раствора (до определенной границы), что не противоречит общеизвестным положениям процесса сорбции. Для определения значимости этих параметров при выводе обобщенной характеристики сорбентов интересны конкретные цифры этих зависимостей. Увеличение поверхности МИУ-С с 66 до 85 кв/мг увеличило ЕМ из раствора концентрацией 0,01 и 0,015 % на 40-50 %. Однако при тех же условиях сорбционного процесса превышение поверхности микропористых акти-

вированных углей над поверхностью МИУ-С почти в 10 раз не обеспечило соответствующего повышения ЕМ, эта величина соответствовала ЕМ на МИУ-С. Относительная малая величина БЭТ-поверхности используемого нами образца БАУ по сравнению с известными данными объясняется его длительным хранением в условиях доступа воздуха, окисляющего угольную поверхность и увеличивающего количество карбоксильных и фенольных групп в составе угольной поверхности.

Изучение влияния окисленной поверхности на ЕМ проводилось испытанием сорбционной активности двух образцов длиннопламенного угля – Д 1 и Д 2 с малой величиной БЭТ-поверхности. Как видно из табл. 1, несмотря на близкие условия генезиса, обусловленные тем, что оба образца были взяты из одного угольного месторождения, отсутствие поровой структуры в Д 1 не повлияло на его достаточно большую ЕМ, сравнимую с ЕМ МИУ-С, в то время, как контакт Д 2 с раствором МГ никак не влиял на его цвет при одинаковой величине поверхности этих образцов. Мы предполагаем, что большая величина ЕМ на Д 1 обусловлена наличием на его поверхности большого количества карбоксильных групп, обуславливающих гидролитическую сорбцию молекул МГ.

Возможность применения МГ при выборе сорбентов очистки от нефтепродуктов изучалась на основе сравнения данных многолетнего исследования работы фильтров с МИУ-С с результатами экспериментов, изложенными в статье. С увеличением концентрации обесцвеченного раствора красителя более 0,15 % величина ЕМ изменяется незначительно и для МИУ-С 2 фракционным составом 0,7-3 мм максимальная величина ЕМ составила около 3 мг/г. В поверхностном стоке с территорий предприятий различного профиля в основном содержатся нефтепродукты с 8 – 29 углеродными атомами и с преобладанием углеводородов C13-C20 [6], которые имеют молекулярный вес более 170 г и длину молекул более 2 нм. Более чем 20-летний опыт использования МИУ-С в фильтрах очистки нефтесодержащей воды показал, что извлечение нерастворенных нефтепродуктов в области концентрацией от 1 до 20 мг/л без регенерации обеспечивалась до исчерпания сорбционной емкости, равной 30-50 мг/г. При очистке воды от растворенных нефтепродуктов для снижения концентрации с 1 мг/л до ПДК регенерация сорбента МИУ-С требовалась по исчерпанию емкости, равной 3-5 мг/г. Эта величина близка значению максимальной величины ЕМ.

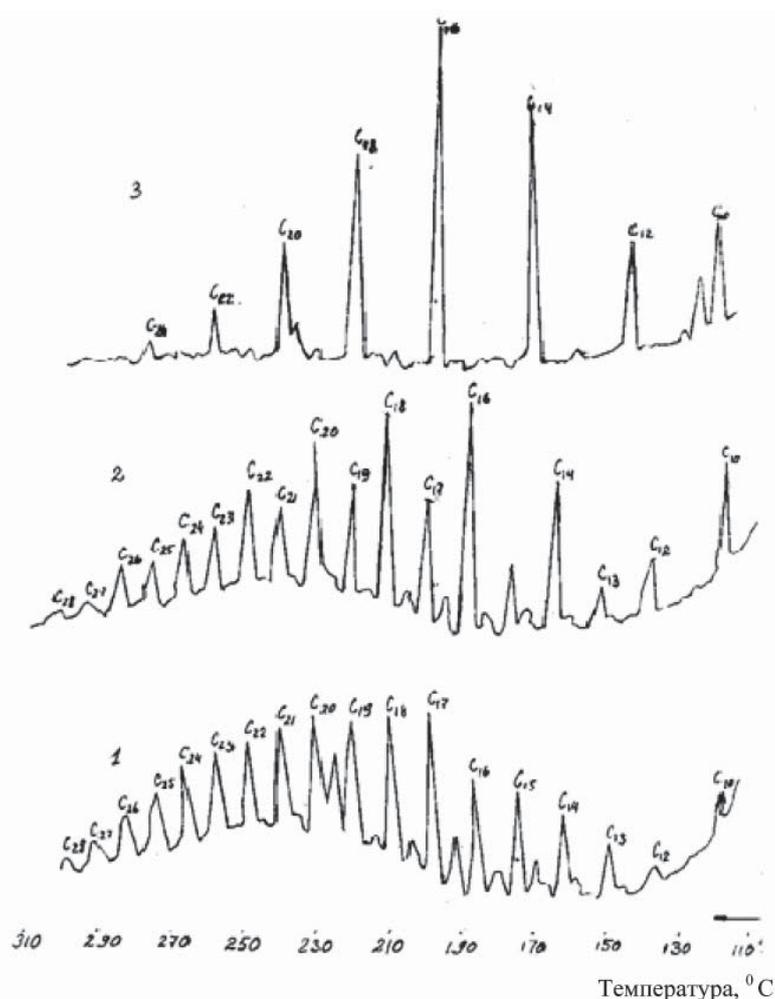


Рис. 1. Состав мазутосодержащей воды, определенный методом ХДС: 1 – перед очисткой без отделения полярных включений; 2 – перед очисткой после отделения полярных включений фильтрованием экстракта углеводородов CCl_4 через Al_2O_3 , концентрация н/п по ИК-спектру 18,5 мг/л; 3 – в фильтрате МИУ-С с концентрацией н/п 1,2 мг/л после отделения полярных включений из экстракта.

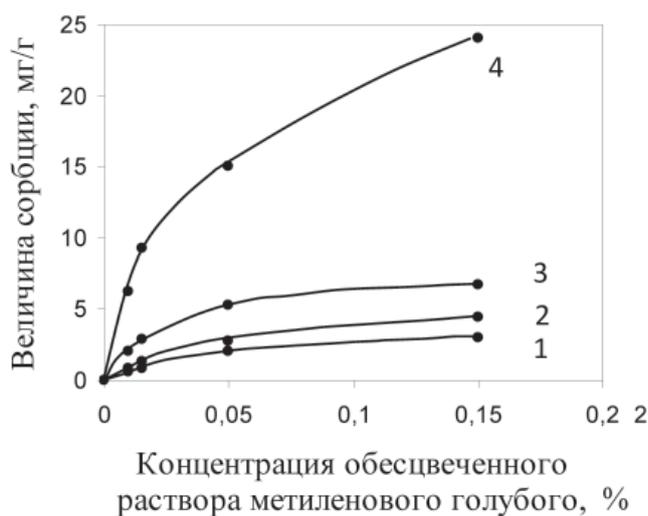


Рис. 2. Графики обесцвечивания раствора метиленового голубого сорбентом МИУ-С фракциями: 1 – 0,7-3 мм; 2 – 0,25-0,5 мм; 3 – 0,063-0,25 мм; 4 – <0,063 мм

Максимальная величина ЕМ на БАУ предполагает предпочтение этого сорбента перед прочими, если не учитывать его низкую прочность. Однако поверхностный сток Вентспилского порта, очищаясь последовательно через двухслойную загрузку с МИУ-С1 над песком на первой ступени фильтра воды от нефтепродуктов, затем через микропористый активный уголь фирмы NORIT, не имеющий пор радиусом 2 нм, на второй ступени, и затем через БАУ на третьей ступени оставался с концентрацией нефтепродуктов 0,2-0,6 мг/л. При этом в первом фильтре концентрация нефтепродуктов снижалась с 1,8-18 до 1,1-0,3 вне зависимости от начальной концентрации. Микропористый активный уголь снижал концентрацию нефтепродуктов до 0,3-0,9 мг/л. Применение БАУ на третьей ступени фильтрования поверхностного стока с территорий кондитерских фабрик в некоторых случаях уменьшало концентрацию нефтепродуктов после МИУ-С в пределах точности анализа, используемого при определении ПДК рыбохозяйственных водоемов. Как показали наши исследования [6], при фильтровании поверхностного стока через МИУ-С в первую очередь извлекались углеводороды с нечетным числом атомов углерода, оставляя в фильтрате преимущественно углеводороды с четным числом атомов (рис 1). Очевидно, МИУ-С извлекает не только нейтральные углеводороды с четным числом углеродных атомов посредством физической сорбции, но также и углеводороды нефти, имеющие заряд, за счет ионного взаимодействия с радикальными группами поверхности. Можно предположить, что отражаемое Протоколами анализа поверхностных вод извлечение из воды «СПАВ сорбентом МИУ-С» протекает в соответствии с описанным выше процессом, в частности, фильтр с МИУ-С2 высотой 0,5 м уменьшил концентрацию СПАВ с 0,44 до 0,08 мг/л.

Использование МГ для характеристики сорбентов с активной поверхностью связано с тем, что на процесс сорбции в этом случае одновременно влияют силы физической сорбции Ван-дер-Ваальса и ионного взаимодействия катиона метиленового голубого с ионизированной поверхностью сорбентов. Молекула МГ имеет форму многогранника с неравномерным распределением электронной плотности, что влияет на площадь, занимаемую ею на поверхности сорбента. Например, при сорбции МГ графитовой поверхностью из водного раствора площадь, занимаемая адсорбированной молекулой этого красителя под действием дисперсионных сил физической адсорбции, при гори-



зонтальной ориентации равна 135 кв. ангстрем, а при вертикальной ориентации – 75. На химически активных поверхностях процесс физической сорбции МГ осложняется ионным обменом. Это приводит к увеличению площади, занимаемой этой молекулой на поверхности монтмориллонита, в частности, до 340 кв. ангстрем, что соответственно уменьшает емкость сорбционной поверхности [7].

Зависимость ЕМ от фракционного состава сорбента при варьировании концентрации исходного раствора можно проследить по графикам обесцвечивания образцами МИУ-С с площадью 74 кв.м/г, отличающихся фракционным размером на рис. 2.

Сравнение графиков показывает как уменьшение размера частиц сорбента при одинаковых параметрах опыта увеличивает ЕМ. Влияние фракционного состава сорбента на величину сорбции может быть связано с кинетикой сорбции в условиях эксперимента. Известно, что на кинетику сорбции влияют как условия обеспечения подвода молекулы к поверхности сорбента, т.е. внешняя диффузия молекулы МГ в объеме водного раствора и в тонком слое воды, контактирующем с поверхностью сорбента, так и продолжительность перемещения молекулы МГ по порам сорбента до контакта с центром сорбции, т.е. внутренняя диффузия. Очевидно, что чем меньше размер частиц сорбента, тем лучше условия внутренней диффузии и сорбционная емкость в большей степени зависит от внешней диффузии. Для проверки влияния внешнедиффузионной кинетической составляющей процесса сорбции на величину ЕМ мы проанализировали скорость обесцвечивания раствора разными сорбентами с одинаковым размером частиц, равным 0,25-0,5 мм, в статических условиях и при интенсивном перемешивании фаз на шуттель-аппарате.

Наибольшую скорость обесцвечивания в начальных порциях раствора до общей величины ЕМ, равной 2 мг/г, показывал БАУ – первые порции раствора МГ становились бесцветными через 5 мин контакта, после чего продолжительность обесцвечивания увеличивалась до 2 ч. Увеличение длительности контакта сорбента с раствором МГ до 24 ч увеличивало ЕМ на БАУ не более, чем на 4 %. Аналогично БАУ на МИУ-С увеличение продолжительности контакта фаз до 24 ч также увеличило ЕМ на 4-5 %, а до 72 – на 10 %. При определении ЕМ на микропористых сорбентах и на графитовой поверхности Anji Huasen Bamboo увеличение продолжительности контакта не изменяло величину ЕМ.

Аналогичный характер режима скорости обесцвечивания БАУ и МИУ-С говорит об аналогии строения порового пространства, участвующего в сорбции МГ, а также о возможности повышения ЕМ при интенсификации внешней диффузии. Изучение влияния внешнедиффузионной составляющей кинетики сорбции дополнительно проводилось на угольном образце Д 1, практически не имеющим внутренних пор. Было установлено, что увеличение длительности контакта с 2 ч до 24 ч никак не повлияло на величину ЕМ, равную 1,05 мг/г для фракции 0,7-2 мм и 1,35 мг/г для фракции 0,25-0,5 мм. Использование шуттель-аппарата в течение 10-часового контакта позволило увеличить ЕМ в первом случае на 30 % до 1,35 мг/г, а во втором на 50 % до 2,1 мг/г.

В условиях динамического режима сорбции при фильтровании раствора через сорбент лучшие условия контакта соответствуют большим скоростям потока и меньшим фракционным размерам сорбентов. Но эти условия зачастую вступают в противоречие с технологическими задачами очистки воды, т.к. требуют увеличения длины фильтрующего слоя и создают условия для увеличения потерь напора, особенно при наличии в воде грубодисперсных примесей.

Заключение

Результаты проведенных экспериментов с применением нового экспресс-метода для контроля обесцвечивания раствора МГ укладываются в известные данные о влиянии различных факторов на сорбционный процесс, что подтверждает целесообразность применения этого метода. Емкость МИУ-С с

БЭТ-поверхностью более 85 кв.м/г практически равна емкости некоторых микропористых активных углей с поверхностью около 900 кв.м/г. Непористый материал с активной поверхностью также может извлекать МГ из воды с высоким эффектом. Поэтому ЕМ не может служить характеристикой порового пространства сорбирующих материалов и быть использована при выборе сорбентов для нефтепродуктов.

Сравнение сорбентов по обесцвечиванию МГ может быть корректно только для материалов с идентичным строением пор и химической структурой поверхности.

Литература

1. Химический энциклопедический справочник. Под ред. Кнунянц И.Л. М. Советская энциклопедия, 1983. С.331-332
2. ГОСТ 4453-74. Уголь активный осветляющий древесный порошкообразный. Технические условия.
3. ГОСТ 6217-74. Уголь активный древесный дробленый. Технические условия.
4. И.Л. Эттингер. Физическая химия газоносного угольного пласта. М.Наука 1981. 104 с.
5. ГОСТ 20255.1-89 Иониты. Метод определения статической обменной емкости. М. ИПК Стандартов.
6. Тарнопольская М.Г. Физико-химические основы очистки воды угольным сорбентом МИУ-С. // Водоснабжение и санитарная техника, 2006. № 7 . С.35-39.
7. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. // М.: Химия.1976 . С. 54



M.G.Tarnopolskaya, E.A.Solovleva

COMPARISON OF THE SORBENT MIU-S WITH DIFFERENT ACTIVE CARBONS WITH QUICK METHOD OF MONITORING METHYLENE BLUE

Sorbent MIU-S has been successfully used in filters for purification of potable and waste water. In literature and directories about water purification the parameter "a capacity to bleach a solution

of methylene blue, mg/g" was used to characterize sorbents. The application of the quick method for valuation of this parameter to compare MIU-S with different active carbons permitted to limit

the space of application methylene bleu.

Key words: quick method, methylene blue, sorbents, miu-s, petroleum products.