

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ на АДСОРБЦИЮ из ВОДНЫХ РАСТВОРОВ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Исследована адсорбция анилина и пиридина из водных растворов при температурах 10 °С и 25 °С активным углем марки АГ-ОВ-1.

Показано, что повышение температуры приводит к увеличению адсорбции органических соединений и усилению их взаимодействия с поверхностью активного угля. Рассчитаны основные термодинамические характеристики адсорбции азотсодержащих соединений. Увеличение константы адсорбционного равновесия и энергии Гиббса адсорбции при повышении температуры подтверждает предположение о росте доли специфического взаимодействия анилина и пиридина с поверхностью активного угля. Повышение энтропии адсорбции с ростом температуры свидетельствует о разрушении структуры аквакомплексов органических соединений при адсорбции компонентов на поверхности активного угля.

Введение

Зависимость степени адсорбции от температуры неоднозначна. С одной стороны, физическая адсорбция — экзотермический процесс, и повышение температуры должно вызывать уменьшение извлечения компонентов из растворов. С другой стороны, повышение температуры приводит к росту кинетической энергии и активности броуновского движения молекул. Эти факторы могут приводить как к снижению адсорбции компонентов, так и к увеличению их проникновения в сопоставимые по размеру микropоры. Наложением этих факторов и определяется суммарное влияние температуры на равновесие при адсорбции из растворов. Поэтому при разработке технологий сорбционной очистки сточных вод необходимо учитывать оптимальную температуру адсорбции компонентов.

Информация о влиянии температуры на адсорбцию анилина и пиридина отсутствует. Поэтому целью работы является изучение влияния температуры на адсорбцию данных компонентов из водных растворов углеродным адсорбентом.

Материалы и методы исследования

Адсорбционные исследования проводились на модельных растворах с концентрацией органических компонентов от 10 мг/дм³ до 7 г/дм³. В качестве сорбента использовали промышленный активный уголь (АУ) марки АГ-ОВ-1 (НПО «Сорбент», г. Пермь).

Адсорбция проводилась в статических условиях при соотношении АУ : раствор 1 : 100 при температуре 10 ± 1 °С и 25 ± 1 °С. Время контакта сорбента с раствором составляло 24 ч. Содержание органических веществ определяли по собственному поглощению в УФ-области при длинах волн 230 и 256 нм для анилина и пиридина, соответственно.

Адсорбционные характеристики углеродных адсорбентов оценивались с использованием уравнений Ленгмюра (1) и Дубинина-Радужкевича, модифицированных для случая адсорбции из водных растворов ограниченно растворимых (анилин; уравнение 2) и абсолютно смешивающихся веществ (пиридин; уравнение 3):

$$\Gamma = \Gamma_{\max} \frac{KC_p}{1 + KC_p}, \quad (1)$$

где Γ_{\max} — адсорбционная ёмкость насыщенного монослоя, моль/г; K — константа уравнения; C_p — равновесная концентрация раствора, моль/дм³ [1].

$$\Gamma = \Gamma_0 \exp \left[- \left(\frac{RT \ln(C_s/C_p)}{E\beta} \right)^2 \right] =$$

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

где Γ_0 — максимальная избыточная адсорбция Гиббса, моль/г; W_0 — предельный адсорбционный объём, занимаемый компонентом, см³/г; E — характеристическая энергия адсорбции, кДж/моль; β — коэффициент аффинности; C_s , C_p — концентрации насыщенного и равновесного растворов, соответственно, моль/дм³ [1].

Т.А. Краснова*,

доктор технических наук, профессор, заслуженный эколог РФ, заведующая кафедрой аналитической химии и экологии, ФГБОУ ВПО Кемеровский технологический институт пищевой промышленности

О.В. Беляева,

кандидат химических наук, доцент кафедры аналитической химии и экологии, ФГБОУ ВПО Кемеровский технологический институт пищевой промышленности

*Адрес для корреспонденции: ecolog1528@yandex.ru

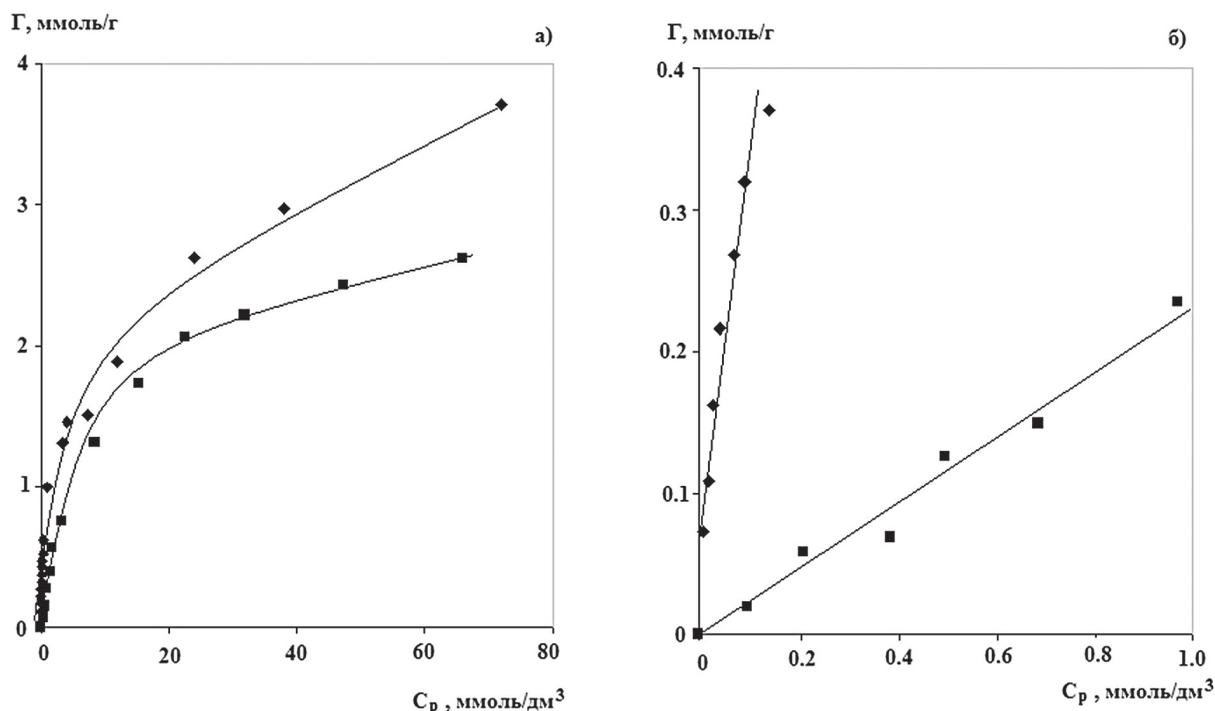


Рис. 1. Изотермы адсорбции анилина АУ марки АГ-ОВ-1 при температурах 10 °С (■) и 25 °С (⊙): а – в широком интервале концентраций; б – в области низких равновесных концентраций.

$$\Gamma = \Gamma_0 \exp\left(-\left(\frac{RT}{EV_m} \ln\left(\frac{I}{C_p \gamma}\right)\right)^2\right), \quad (3)$$

где Γ_0 – максимальная избыточная адсорбция Гиббса, г/г; E – характеристическая энергия адсорбции, Дж/см³; V_m – мольный объем адсорбата, см³/моль; C_p – концентрация равновесного раствора, г/г; γ – коэффициент активности [2].

Определение константы адсорбционного равновесия (K_a) проводилось графически по методу, предложенному Когановским с соавт. [1]. При этом в качестве стандартного выбрано состояние бесконечного разбавления в растворе и в адсорбционной фазе, когда заполнение поверхности стремится к нулю.

Мольная свободная энергия Гиббса адсорбции ($-\Delta G_a^\circ$) рассчитывается по выражению, связывающему ее с термодинамической константой равновесия:

$$-\Delta G_a^\circ = RT \cdot \ln K_a. \quad (4)$$

Стандартная теплота адсорбции (Q_a°) определялась из зависимости дифференциальных изостерических теплот адсорбции от степени заполнения адсорбционного пространства экстраполяцией на ось ординат ее линейного участка. Дифференциальные изостерические теплоты адсорбции рассчитывались по уравнению Клаузиуса – Клайперона:

$$Q = -R \cdot \left(\frac{\Delta \ln C}{\Delta 1/T}\right)_{A=const}, \quad (5)$$

где A – ёмкость адсорбента.

Изменение энтропии (ΔS°) при адсорбции из водных растворов оценивалось по формуле:

$$\Delta S_a^\circ = -\frac{Q_a^\circ}{RT} + R \cdot \ln K_a. \quad (6)$$

Результаты и их обсуждение

Анализ форм изотерм адсорбции компонентов (рис. 1, 2) показал, что при изменении температуры адсорбция компонентов повышается. При этом также наблюдается увеличение крутизны начальных участков изотерм. Последнее может свидетельствовать о том, что при более высокой температуре оба компонента способны занять поры меньшего диаметра [2].

Изучение изотерм в области низких равновесных концентраций показало, что для анилина изменяется форма изотермы (рис. 1 б). Так, при адсорбции анилина при 10 °С наблюдается изотерма Ленгмюровского типа (L -форма по классификации Гильса), характерная для веществ, адсорбирующихся за счёт дисперсионного взаимодействия [3]. При температуре 25 °С форму изотермы адсорбции анилина можно отнести к H -типу, т.е. в этом случае для него характерно образование проч-

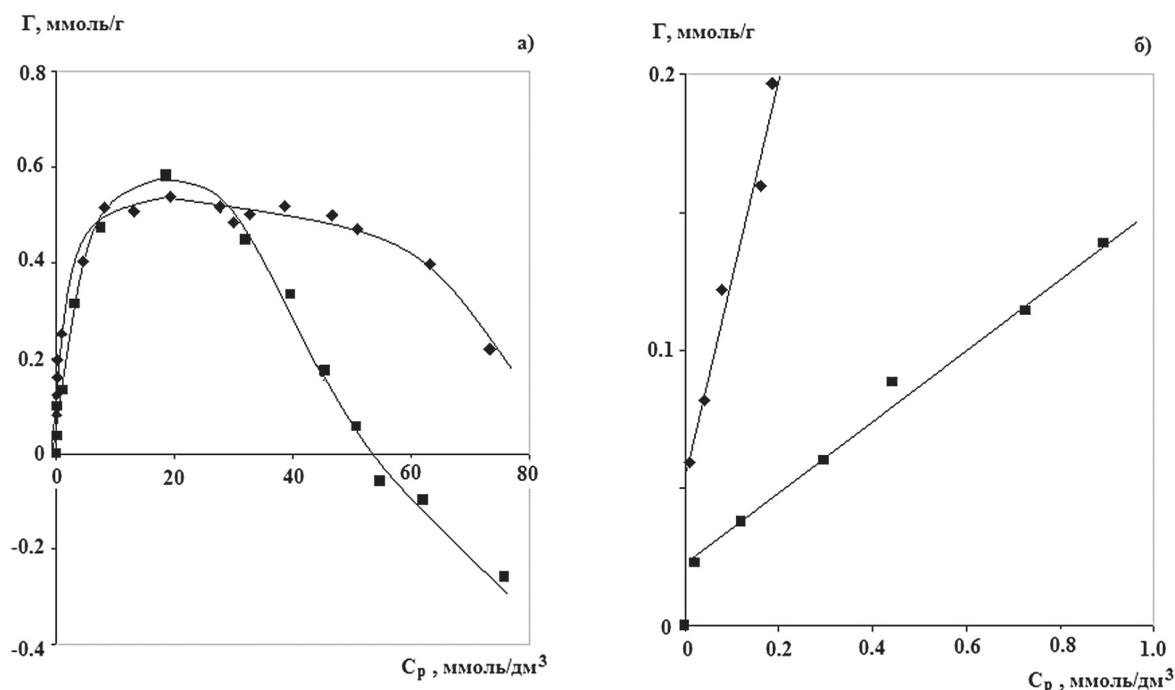


Рис. 2. Изотермы адсорбции пиридина АУ марки АГ-ОВ-1 при температурах 10 °С (■) и 25 °С (⊙): а – в широком интервале концентраций; б – в области низких равновесных концентраций.

ных связей сорбент – сорбат [3]. Исходя из строения молекулы анилина, можно предположить, что такая связь образуется за счёт взаимодействия азота аминогруппы анилина и карбоксильных групп на поверхности АУ. Для пиридина прочная связь характерна как при 10 °С, так и при 25 °С (рис. 2 б).

Кроме того, максимум на изотерме адсорбции пиридина при температуре 25 °С более протяжённый, и в исследуемом интервале концентраций не наблюдается области отрицательной адсорбции (рис. 2 а). Следовательно, повышение температуры снижает адсорбционную способность растворителя и сдвигает область отрицательной адсорбции в сторону более высоких равновесных концентраций.

Обработка изотерм адсорбции с использованием уравнений Ленгмюра и Дубинина –

Таблица 1

Адсорбционные характеристики системы водный раствор органического вещества – АУ марки АГ-ОВ-1

$T, ^\circ\text{C}$	$\Gamma_0, \text{ммоль/г}$	$W_0, \text{см}^3/\text{г}$	$\Gamma_{\text{max}}, \text{ммоль/г}$
анилин			
10	2,53	0,23	1,25
25	2,76	0,24	1,58
пиридин			
10	0,85	0,07	0,49
25	0,97	0,08	0,50

Радушкевича подтверждает, что повышение температуры приводит к росту максимальной избыточной адсорбции Гиббса (Γ_0) и предельного адсорбционного объёма (W_0) обоих компонентов (табл. 1). Адсорбционная ёмкость насыщенного моно слоя (Γ_{max}) анилина также растёт при увеличении температуры, а для пиридина практически не меняется. Последнее может свидетельствовать о преобладании для пиридина специфического взаимодействия сорбент – сорбат за счёт образования водородной связи. Такая связь будет в меньшей степени зависеть от энергии молекул по сравнению с дисперсионным взаимодействием.

Определение термодинамических характеристик проводилось для линейной области изотерм адсорбции [1].

Расчёты показали (табл. 2), что повышение температуры приводит к резкому росту константы адсорбционного равновесия (K_a), что подтверждает предположение об увеличении энергии взаимодействия молекул органических веществ с поверхностью АУ.

Отрицательные значения изобарно-изотермического потенциала (ΔG_a°) свидетельствуют о самопроизвольном протекании процесса адсорбции анилина и пиридина. Величина Q_a° подтверждает предположение о высоком вкладе специфического взаимодействия в адсорбцию пиридина, тогда как анилин адсорбируется преимущественно за счёт неспеци-

Таблица 2

Термодинамические характеристики равновесия в системе водный раствор органического вещества – АУ марки АГ-ОВ-1

$T, ^\circ C$	K_a	$\Delta G^{\circ}a,$ кДж/моль	$Q_a^{\circ},$ кДж/моль	$\Delta S^{\circ}a,$ Дж/моль·К
анилин				
10	830	- 15,82	- 9,90	60,08
25	33300	- 25,80		90,54
пиридин				
10	1670	- 17,45	- 24,59	72,14
25	14286	- 23,70		89,49

фического взаимодействия. Отрицательные значения теплот адсорбции (Q_a°) показывают, что адсорбция анилина и пиридина – экзотермический процесс.

Рост энтропии адсорбции (ΔS°) позволяет предположить, что при повышении температуры возможно разупорядочивание структуры растворов как в объёмной фазе, так и на поверхности адсорбента. Поскольку как пиридин, так и анилин способны взаимодействовать с молекулами воды с образованием водородной связи, можно предположить, что на поверхности АУ адсорбированные анилин и пиридин при низкой равновесной концентрации веществ будут находиться также в виде аквакомплексов. Увеличение температуры и, как следствие, ускорение движения молекул будет способствовать частичному разрушению таких связей, что позволит молекулам органических веществ проникнуть в поры меньшего размера. Последнее предположение хорошо согласуется с наблюдаемыми экспериментальными данными.

Заключение

Проведенные исследования показали, что повышение температуры приводит к росту адсорбции как анилина, так и пиридина. Изменение форм изотерм адсорбции свидетельствует об усилении взаимодействия органических соединений с поверхностью АУ, вероятно, за счёт образования водородных связей между молекулами органических веществ с поверхностными кислородсодержащими группами.

Исследования подтвердили, что процесс адсорбции анилина и пиридина происходит с выделением энергии. При этом для анилина преобладает физическая адсорбция, а для пиридина – специфическое взаимодействие.

При повышении температуры происходит разрушение структуры аквакомплексов как анилина, так и пиридина, что подтверждается ростом энтропии адсорбции.

Литература

1. 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.
2. Грег С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / Грег С., Синг К. М.: Мир, 1984. 306 с.
3. Парфит Г. Адсорбция из растворов на поверхностях твёрдых тел / Парфит Г., Рочестер К.. М.: Мир, 1986. 488 с.

T.A. Krasnova, O.V. Belyaeva

TEMPERATURE INFLUENCE ON ADSORPTION OF ORGANIC NITROGEN-CONTAINING COMPOUNDS FROM WATER SOLUTIONS

Aniline and pyridine adsorption from water solutions at temperatures of 10°C and 25°C with active carbon (AG-OB-1) was studied. It was shown that growing temperature leads to increasing adsorption of organic compounds and intensification of their interaction with active carbon surface. Basic thermodynamic characteristics of nitrogen-containing compounds were calculated. Increasing constants of adsorption equilibrium and adsorption Gibbs energy confirm a hypothesis on growth of specific interaction of aniline and pyridine with active carbon surface. Also increasing adsorption entropy during temperature growth gives evidence of destruction of aqua complexe structure of organic compounds then components are adsorbed on active carbon surface.

Key words: adsorption, aniline, pyridine, effect of temperature