



УДК 66.081

Удельная поверхность и сорбционные свойства компози́тов для очистки воды

Котов В.В., Горелова Е.И., Горелов И.С., Данилова Г.Н.

Воронежский государственный аграрный университет им. императора Петра I, Самара

Поступила в редакцию 02.05.2016 г.

Исследованы сорбционные свойства ряда компози́тов, полученных на основе активированного угля и поликремниевой кислоты. Установлен двухступенчатый характер изотерм сорбции бутанола, обусловленный наличием в структуре компози́тов двух частей с различной степенью дисперсности. Показано, что модификация исходного компози́та раствором сульфата железа (II), и особенно сульфированием концентрированной серной кислотой, повышает его удельную поверхность и катионообменные свойства.

Ключевые слова: сорбция, синтетические сорбенты, удельная поверхность, компози́ты

Specific gravity and sorption characteristics of water purifying composites

Kotov V.V., Gorelova E.I., Gorelov I.S., Danilova G.N.

Voronezh State Agricultural University Named after the Emperor Peter the First, Voronezh

The specific surface area obtained from activated carbon, silica, kaolin and synthetic silver (BAKS-001, BAKS-002, BAKS-003) has been determined. Their specific surface area was determined by the method of adsorption of butanol in the composites, 938, 954, 1008 m²/g. respectively. The mechanism of butanol sorption was considered. The specific surface area of a number of composites obtained from activated carbon, silica, and the increase in the contribution of the dipole-dipole interactions sorbent-sorbate in a series of BAKS-001 < BAKS-002 < BAKS-003 was shown. An increase of the cation exchange properties of a number of adsorbents has been determined. The maximum capacity of the ions exchange of Fe³⁺ (2.14 mmol/g) in the case of composite-BAKS 003 was obtained by pretreatment of the activated carbon by concentrated sulfuric acid.

Keyword: sorption, synthetic sorbents, specific gravity, composites.

Введение

В настоящее время в условиях усиливающегося дефицита водных ресурсов актуальной проблемой является разработка эффективных методов кондиционирования воды. Одними из перспективных методов очистки вод являются сорбционные. При разработке синтеза новых эффективных сорбентов желательно, чтобы их свойства обеспечивали комплексное извлечение из воды вредных примесей неорганического, органического и микробиологического происхождения. При этом важнейшей задачей является установление особенностей структуры, физико-химических свойств этих сорбентов, а также механизмов сорбции на них веществ различной химической природы.

Нами с целью эффективного удаления из вод примесей различного характера разработана технология получения ряда композитных сорбентов (БАКС-001, БАКС-002 и БАКС-003) [1-3]. Сорбент БАКС-001 получали совмещением обезвоженного при 150°C и измельченного на коллоидной мельнице аморфного осадка диоксида кремния с измельченным углем БАУ, а также с наночастицами серебра, полученного обработкой глюкозой аммиачного раствора гидроксида серебра в растворе крахмала. Полученную глинообразную смесь высушивали и прокаливали при 750-800 °С. Получение сорбента БАКС-002 включало те же операции, однако, в глинообразную массу ингредиентов добавляли раствор FeSO₄, высушивали, прокаливали и отмывали от избытка соли сначала раствором HCl, затем дистиллированной водой. При синтезе сорбента БАКС-003 сначала уголь БАУ обрабатывали концентрированной H₂SO₄ в течение 24 часов, затем совмещали с силикатом натрия и далее проводили операции, как показано выше. Следует отметить, что при обработке БАУ серной кислотой проходило увеличение его объема примерно в 1,5 раза, что, по-видимому, связано с набуханием вследствие сульфирования ароматических фрагментов, являющихся одними из компонентов активированного угля [4,5], образование фиксированных сульфогрупп и их гидратацией выделяющимися молекулами воды. Далее повторялись те же операции, что и при получении БАКС-001. Проведенное электронномикроскопическое исследование сорбентов показало, что в ряду БАКС-001 < БАКС-002 < БАКС-003 проявляются все более мелкие фрагменты, что указывает на повышение степени дисперсности [3]. Это связано с дроблением частиц сорбентов под действием модификаторов (FeSO₄, и особенно, H₂SO₄).

Эксперимент

Сорбционная способность полученных композитов к дифильным органическим веществам с одновременным определением удельной поверхности исследовалась по методике, изложенной в работе [6]. Образцы сорбентов массой 5 г помещались в раствор объемом 200 см³ с рядом концентраций в пределах 0.05-0.5 моль/дм³ при 20°C и приводились в равновесие в течение 24 часов. Затем по калибровочному графику «поверхностное натяжение-концентрация бутанола», построенному по данным сталагмометрического анализа исходных растворов, определялась концентрация бутанола в равновесных растворах. Удельная сорбция бутанола (Γ) рассчитывалась по формуле:

$$\Gamma = \frac{(C_0 - C) \cdot V}{m}, \quad (1)$$

где C₀ и C – соответственные исходная и равновесная концентрации бутанола, V – объем раствора, m – масса сорбента.

По полученным данным строили изотермы сорбции, анализом которых в соответствии с использованием линейной формы уравнения Ленгмюра находили предельную удельную сорбцию Γ_∞ и рассчитывали удельную поверхность S_{уд.} по уравнению:

$$S_{уд} = \Gamma_{\infty} \cdot N_a \cdot S_{cn}, \quad (2)$$

где N_a – число Авогадро, S_{cn} – площадь, занимаемая одной молекулой спирта (0.3 нм²) [6].

Обсуждение результатов

На рис. 1 показаны изотермы сорбции бутанола на исследуемых сорбентах. Общей для всех композитов особенностью является двухступенчатый характер изотерм с четко выраженным разделением ступеней. Однако высота этих ступеней неодинакова, что исключает механизм двойной сорбции. По-видимому, данный характер кривых указывает на наличие в структуре сорбентов двух частей, различных по степени дисперсности. Первая ступень изотермы соответствует заполнению активных центров в более доступных, менее дисперсных участках, а вторая в более дисперсных.

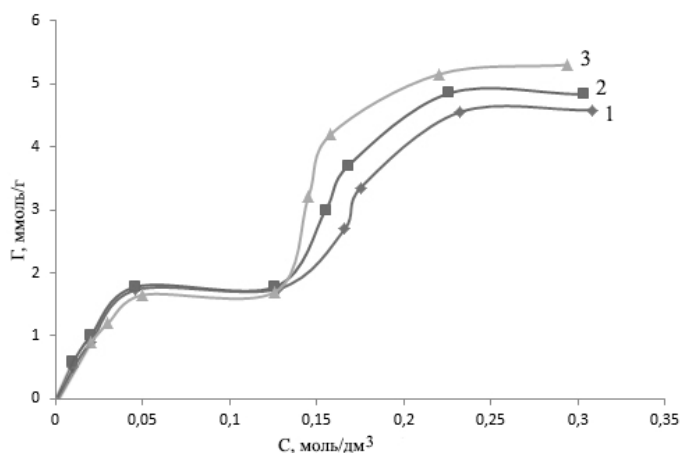


Рис. 1. Изотермы сорбции бутанола на образцах композитов 1- БАКС-001, 2-БАКС-002, 3 – БАКС-003.

Каждая из ступеней изотерм была проанализирована с использованием линейной формы уравнения Ленгмюра с выявлением предельной удельной сорбции (Γ_{∞}) и коэффициентов селективности (K). При этом исходная равновесная концентрация бутанола для второй ступени определялась по величине Γ_{∞} на первой ступени и при анализе данных второй ступени принимались за нуль, а удельная сорбция рассчитывалась как разница между экспериментальными данными и Γ_{∞} на первой ступени. Линейные зависимости $C/\Gamma - C$ характеризовались достаточно высокими коэффициентами корреляции ($R^2 \sim 0.98$).

Параметры сорбции и удельная поверхность композитов, вычисленная по сумме предельной сорбции на обеих ступенях Γ_{∞} , показаны в табл. 1.

Таблица 1. Параметры сорбции бутанола на композитах и их удельная поверхность

Композит	Γ_{∞} , ммоль/г			K , дм ³ /моль		$S_{уд}$, м ² /г 2ступень
	1 ступень	2ступень	$\Sigma \Gamma_{\infty}$	1 ступень	1 ступень	
БАКС-001	2.06	3.12	5.18	БАКС-001	2.06	3.12
БАКС-002	2.09	3.18	5.27	БАКС-002	2.09	3.18
БАКС-003	2.09	3.48	5.57	БАКС-003	2.09	3.48

Удельная поверхность сорбента достаточно высока и согласуется с этим показателем для активированного угля [4]. При этом модифицированный сорбент БАКС-003 по сравнению с другими обладает повышенной удельной поверхностью, что соответствует электронномикроскопическим данным [3].

Предельная удельная сорбция на первой ступени изотерм практически одинакова для всех трех композитов, однако на второй ступени наблюдается различие в

величине этого показателя. При этом на второй ступени, в отличие от первой, имеют место резкое увеличение коэффициента селективности в ряду БАКС-001<БАКС-002<БАКС-003. Отмеченные особенности связаны с топохимией и механизмом сорбционного процесса. Рассмотрим возможные варианты сорбции бутанола на активных центрах композитов. Состав сорбентов БАКС, в основном, включает активированный уголь с примерно 10%-ной добавкой неорганических компонентов. На угле бутанол сорбируется в основном вследствие дисперсионных взаимодействий с ним углеводородного радикала. На силикатной части сорбентов проявление таких взаимодействий практически исключено из-за полярных связей в сорбенте. Однако сорбция бутанола как на модифицированных образцах (БАКС-002 и, особенно, БАКС-003), так и на силикатной части БАКС-001, возможна вследствие диполь-дипольных взаимодействий спирт-сорбент. В принципе, выявить вклад каждого из видов взаимодействий практически невозможно, однако возможно определить вклад в общий сорбционный процесс ионообменной составляющей.

В работах [2.3] нами установлены закономерности сорбции ионов Fe^{3+} на исследуемых композитах, показано наличие у них катионообменной функции и предложен механизм сорбции ионов железа на силикатной основе сорбента. Однако данные рис. 1 и табл. 1 указывают, что в случае модифицированных сорбентов и, в особенности БАКС-003, увеличиваются сорбционные параметры процесса, а следовательно сильнее проявляются диполь-дипольные взаимодействия спирт-сорбент, что позволяет предположить и повышение катионообменных свойств. Для обоснования этого вывода нами использованы ранее полученные результаты [2.3]. Сравнительные данные приведены в табл. 2.

Таблица 2. Соотношение между сорбционными и катионообменными свойствами композитов (1ступень сорбции).

Сорбент	$\Gamma_{\infty Fe}$, ммоль/г	K_{Fe} , дм ³ /моль	$\Gamma_{\infty Fe}/\Gamma_{\infty сп}$	$K_{Fe}/K_{сп}$
БАКС-001	0.96	57	0.47	1.12
БАКС-002	1.27	143	0.61	2.72
БАКС-003	2.14	332	1.02	8.43

Примечание: $\Gamma_{\infty Fe}$ и $\Gamma_{\infty сп}$, K_{Fe} и $K_{сп}$ – соответственно предельная удельная сорбция и коэффициент селективности композитов при сорбции ионов Fe^{3+} и молекул бутанола. В расчете соотношения данных для сорбции бутанола и ионов железа использованы данные таблицы 1.

Результаты показывают, что в ряду БАКС-001<БАКС-002<БАКС-003 увеличивается предельная удельная адсорбция ионов Fe^{3+} , в особенности на сульфированном сорбенте БАКС-003. При этом практически все активные центры являются носителями катионообменных свойств. Особенно, катионообменные свойства проявляются в изменении отношения коэффициентов селективности сорбентов к ионам Fe^{3+} и спирта. В случае композита БАКС-003 по сравнению с БАКС-001, оно увеличивается примерно в 7.5 раз.

Таким образом, модифицирование композита БАКС-001 обработкой солями железа и, в особенности, концентрированной серной кислотой позволяют увеличить как его сорбционную емкость, так и катионообменные свойства. Благодаря повышенной удельной поверхности модифицированных сорбентов, они могут проявлять высокую эффективность при извлечении из воды ионизированных примесей, в частности ионов тяжелых металлов и использоваться в системах кондиционирования воды.

Список литературы

1. Котов В.В., Горелова Е.И., Горелов И.С., Данилова Г.Н. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2014. Т. 14. Вып.3. С. 413-418.
2. Горелов И.С., Горелова Е.И Патент РФ №102195 *Фильтрующий материал и фильтр для очистки воды*. Оpubл. В Бюл. №5. 2011.
3. Горелов И.С., Горелова Е.И., Котов В.В., Данилова Г.Н. // *Материалы международной конференции «Теоретические и практические аспекты сорбционных и мембранных процессов»*. Кемерово. 2014. С. 161-163.
4. Плисов Н.В., Матанцев В.А. Патент РФ №2130894 *Состав для получения гранулированного активированного угля*. Оpubл. 27.05.1999.
5. Каррер П. Курс органической химии.. Л. Госхимиздат. 1962. 1261 с.
6. Фролов Ю.Г., Гродский А.С. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии. М. Химия. 1986. 216 с.

References

1. Kotov V.V., Gorelova E.I., Gorelov I.S., Danilova G.N., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2014, Vol. 14, No 3. pp. 413-418.
2. Gorelov I.S., Gorelova E.I. The patent of the Russian Federation №102195 *The filter material and the filter for water purification*, published in the Bulletin №5, 2011.
3. Gorelov I.S., Gorelova E.I., Kotov V.V., Danilova G.N., *Materials of the International Conference «theoretical and practical aspects of sorption and membrane processes»*, Kemerovo, 2014, pp. 161-163.
4. Plisov N.V., Matancev V.A.. The patent of the Russian Federation №2130894 *Composition for obtaining a granular activated carbon*,– published in the Bulletin 27.05.1999.
5. Karrer P., A course in organic chemistry, L., Goshimizdat, 1962, 1261 p.
6. Frolov U.G., Grodskiy A.S., Laboratory works and tasks on colloidal chemistry, M., Chemistry, 1986, 216 p.

Котов Владимир Васильевич – д.х.н., профессор кафедры химии, Воронежский государственный аграрный университет имени императора Петра I, Воронеж

Горелова Елена Ивановна - аспирантка 3-го года обучения, Воронежский государственный аграрный университет имени императора Петра I, Воронеж

Горелов Иван Стефанович - зав. лаборатории кафедры химии, Воронежский государственный аграрный университет имени императора Петра I, Воронеж

Данилова Галина Николаевна - ассистент кафедры химии, Воронежский государственный аграрный университет имени императора Петра I, Воронеж

Kotov Vladimir V. - the Doctor of the Chemistry Sciences, Prof. Chemistry Department, Voronezh State Agricultural University Named after The Emperor Peter the First, Voronezh

Gorelova Elena I. -the postgraduate student of the 3st year of studies, Voronezh State Agricultural University Named after The Emperor Peter the First, Voronezh, e-mail: elena2280@ya.ru

Gorelov Ivan S. - Head of the Chemistry Laboratory of the Chemistry Department, Voronezh State Agricultural University Named after The Emperor Peter the First, Voronezh, e-mail: gorelov-ivan2007@ya.ru.

Danilova Galina N. - Chemistry Department Assistant, Voronezh State Agricultural University Named after The Emperor Peter the First, Voronezh, e-mail: dgn.vsau@mail.ru