



УДК 544.723:661.183.2

Адсорбция пиридина из водных растворов дроблеными углеродными адсорбентами

Беляева О.В., Краснова Т.А., Кирсанов М.П.

Кемеровский технологический институт пищевой промышленности (университет), Кемерово

Поступила в редакцию 17.07.2015 г.

Исследована адсорбция пиридина из водных растворов активными углями, отличающимися сырьем, способом получения, характеристиками пористой структуры и химическим состоянием поверхности. Изотермы адсорбции описаны с применением теорий Ленгмюра и БЭТ. Определено, что на адсорбцию пиридина из водных растворов влияет совокупность факторов – характеристик пористой структуры и химического состояния поверхности адсорбента. Мономолекулярная адсорбция пиридина реализуется за счет специфического взаимодействия адсорбент – адсорбат, полимолекулярная – за счет дисперсионного взаимодействия.

Ключевые слова: активные угли, адсорбция, пиридин

Adsorption of pyridine from aqueous solutions by crushed carbon adsorbents

Belyaeva O.V., Krasnova T.A., Kirsanov M.P.

Kemerovo Institute of Food Science and Technology, Kemerovo

The adsorption of pyridine under static conditions from aqueous solutions by activated carbons differing in raw materials, the production method, the characteristics of the porous structure and chemical state of the surface was investigated. It was established that the form of the resulting adsorption isotherms suggests a strong specific (chemical) interaction of the sorbent – sorbate. The main parameters of adsorption were calculated using the theories of Langmuir and BET. It was determined that the adsorption of pyridine from aqueous solutions is influenced by a combination of factors – the characteristics of the porous structure and chemical state of the surface of the adsorbent. Monomolecular adsorption of pyridine is implemented by the specific interaction between the adsorbent – adsorbate, the type of which (hydrogen bond and/or donor-acceptor interaction) depends on the prevalence of acidic or basic groups on the surface of the adsorbent. The forming of the second layer of the component occurs due to the dispersion interaction.

Keywords: activated carbons, adsorption, pyridine.

Введение

Активные угли (АУ) широко используются для очистки природных и сточных вод от органических загрязнителей. При этом предполагают, что адсорбция органических компонентов протекает за счет дисперсионного взаимодействия [1]. Однако наличие в структуре молекулы адсорбата полярных функциональных групп или гетероатомов может привести к образованию водородных или донорно-акцепторных связей с поверхностными соединениями кислорода, образованными в процессе получения активных углей [2-3].

Целью работы было исследование адсорбции пиридина дроблеными активными углями, отличающимися сырьем, способом получения, характеристиками пористой структуры и химическим состоянием поверхности.

Эксперимент

Объектами исследования выбраны активные угли марок АБГ (ЗАО Карбоника Ф, г. Красноярск) и Пуrolат-Стандарт (ООО Терсь, г. Шахты), полученные карбонизацией и активацией в окислительной атмосфере в одну стадию, и КАД-йодный (ЭНПО Неорганика, г. Электросталь), произведенный по традиционной двустадийной технологии.

Удельная поверхность ($S_{БЭТ}$), объём микро- ($V_{\text{микро}}$) и мезопор ($V_{\text{мезо}}$) образцов АУ определялись по низкотемпературной адсорбции азота, суммарный объём пор – пикнометрическим методом по воде [1]. Объём макропор ($V_{\text{макро}}$) рассчитывался по разнице между суммарным объёмом пор и суммой объёмов микро- и мезопор. Общее количество титруемых кислотных и основных групп на поверхности адсорбентов оценивалось по реакции обмена с растворами NaOH (COE OH^-) и HCl (COE H^+) соответственно.

Адсорбция пиридина изучалась в статических условиях при pH=6-8 в интервале концентраций 0.05 – 1.0 г/дм³, при температуре 20±0.5°C и соотношении навески адсорбента к объёму анализируемого раствора, равном 1:100. Время достижения равновесия составляло 24 ч. Равновесная концентрация пиридина определялась после отделения твердой фазы центрифугированием по собственному поглощению растворов при 256 нм методом абсолютной калибровки ($\epsilon=7650 \text{ дм}^3/(\text{моль}\cdot\text{см})$, $S_T=0.007$).

Для количественного описания изотерм адсорбции в интервале области концентраций, отвечающих образованию монослоя пиридина, использовалась модель Ленгмюра, которая предполагает наличие определенного числа активных центров с одним и тем же сорбционным потенциалом [4]:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{K_L C_p}{1 + K_L C_p}, \quad (1)$$

где Γ_{∞} – адсорбционная емкость заполненного монослоя, моль/г; C_p – равновесная концентрация, моль/дм³; K_L – константа сорбционного равновесия для монослоя, дм³/моль.

Энергия Гиббса адсорбции рассчитывалась по формуле (2) [4]:

$$\Delta G = -RT \ln(K), \quad (2)$$

где ΔG – энергия адсорбции, Дж/моль; T – температура, К; K – константа, полученная из уравнения Ленгмюра.

Количественное описание полимолекулярной сорбции проводилось с использованием модели БЭТ [5-6]:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{K_L C_p}{(1 - K_S C_p)(1 - K_S C_p + K_L C_p)}, \quad (3)$$

где K_S – константа сорбционного равновесия для полимолекулярной адсорбции, дм³/моль.

Величина теплоты полимолекулярной адсорбции определялась по формуле (4) [7]:

$$-Q = RT \ln(K + 1). \quad (4)$$

где K – константа, полученная из уравнения БЭТ, $\text{дм}^3/\text{моль}$.

Удельная поверхность адсорбента, заполненная компонентом, оценивалась по формуле (5) [5, 7]:

$$S = \Gamma_{\infty} \cdot S_0 \cdot N_a, \quad (5)$$

где S_0 – площадь, занимаемая одной молекулой адсорбата в адсорбционном слое, м^2 ; N_a – постоянная Авогадро, моль^{-1} .

Обсуждение результатов

Характеристики исследуемых активных углей приведены в табл. 1.

Таблица 1. Характеристика углеродных сорбентов

Марка АУ	АБГ	Пуролат-стандарт	КАД-йодный
сырьё	бурый уголь	антрацит	каменный уголь
карбонизация и активация	одностадийная	одностадийная	двухстадийная
$S_{\text{БЭТ}}, \text{м}^2/\text{г}$	412 ± 29	311 ± 31	657 ± 39
$V_{\text{макро}}, \text{см}^3/\text{г}$	0.73 ± 0.05	0.43 ± 0.04	1.06 ± 0.06
$V_{\text{мезо}}, \text{см}^3/\text{г}$	0.24 ± 0.02	-	0.09 ± 0.00
$V_{\text{микро}}, \text{см}^3/\text{г}$	0.02 ± 0.00	0.07 ± 0.01	0.29 ± 0.02
СОЕ, ммоль/г	ОН ⁻	0.15 ± 0.01	0.25 ± 0.01
	Н ⁺	0.92 ± 0.05	0.12 ± 0.01
			0.40 ± 0.02
			0.56 ± 0.03

Исследование пористой структуры и состояния поверхности активных углей показало значительные различия характеристик адсорбентов. Установлено, что АБГ – мезопористый сорбент с преобладающими на поверхности основными группами; у Пуролат-Стандарта практически отсутствуют микро- и мезопоры, а поверхностные группы преимущественно кислотного типа; КАД-йодный – микропористый уголь с приблизительно равным количеством кислотных и основных групп. Изотермы адсорбции пиридина на исследованных активных углях (рис.) можно отнести к Н-2 типу по классификации Гильса [8], что предполагает сильное специфическое (или химическое) взаимодействие сорбент – сорбат.

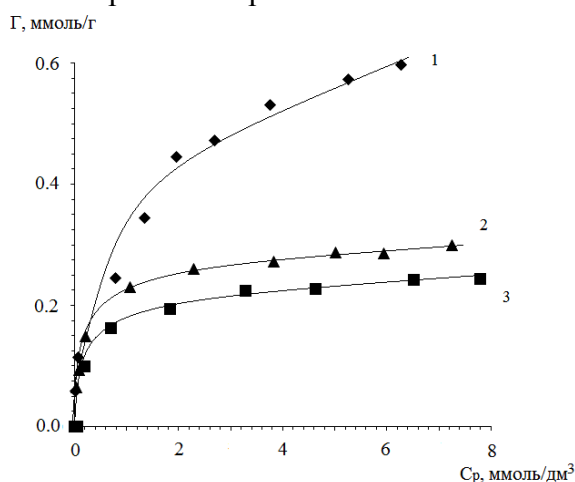


Рис. Изотермы адсорбции пиридина из водных растворов дробленными активными углями марок: 1- АБГ; 2- КАД-йодный; 3- Пуролат-Стандарт

Для определения значений констант, входящих в уравнения изотерм Ленгмюра и БЭТ и связанных с ними термодинамических характеристик использовали линейризованные уравнения данных моделей. Полученные значения параметров адсорбции, а также коэффициенты корреляции представлены в табл. 2.

Таблица 2. Параметры адсорбции пиридина из водных растворов АУ

Параметр	АБГ	Пуролат-Стандарт	КАД-йодный
Модель Ленгмюра			
Γ_{∞} , ммоль/г	0.46±0.05	0.24±0.02	0.27±0.01
$-\Delta G$, кДж/моль	20.01	20.03	22.03
S , м ² /г	107±11	57±4	63±3
R^2	0.93	0.99	0.99
Модель БЭТ			
Γ_{∞} , ммоль/г	0.43±0.04	0.25 ± 0.02	0.25±0.01
$-Q_L$, кДж/моль	19.94	19.71	22.42
$-Q_S$, кДж/моль	4.43	1.42	6.61
S , м ² /г	101±10	57±4	58±3
R^2	0.98	0.99	0.99

Значения коэффициентов корреляции (R^2) при линейризации изотерм показывают, что адсорбция пиридина с максимальной вероятностью описывается обоими уравнениями. Величины предельной емкости монослоя (Γ_{∞}) и удельной поверхности адсорбента (S), рассчитанные с использованием моделей Ленгмюра и БЭТ, сопоставимы.

Полученные данные свидетельствуют, что пористая структура активных углей не является определяющей при адсорбции пиридина. Предельная емкость монослоя (Γ_{∞}) и удельная поверхность адсорбента (S) для активных углей марок Пуролат-Стандарт и КАД-йодный имеют близкие значения, хотя первый относится к макропористым сорбентам, а второй – к микропористым. Вероятно, решающим фактором при адсорбции пиридина становится совокупность характеристик структуры адсорбентов и химического состояния их поверхности. Низкие значения адсорбции пиридина на КАД-йодном связаны, вероятно, с конкуренцией между молекулами пиридина и воды за потенциальные адсорбционные центры (поверхностные соединения кислорода) и блокировкой последними узких микропор с образованием мостиковых структур [9].

Значения термодинамических характеристик взаимодействия сорбент – сорбат при образовании монослоя (ΔG и Q_L) подтверждают предположение о специфической адсорбции пиридина, которая, исходя из строения молекулы пиридина, протекает как за счет образования водородной связи, так и донорно-акцепторного взаимодействия. В случае АБГ она может быть реализована благодаря преимущественно координационной связи π -электронной системы молекулы пиридина с группами основного характера - структурами типа пиронов и хроменов (образование $n-\pi$ комплексов с переносом заряда [10, 11]), для Пуролат-Стандарта – с образованием сильной водородной связи между атомами азота пиридина и поверхностными группами кислотного типа (карбокисильные и фенольные группы), а для КАД-йодного – за счет совокупности обоих взаимодействий.

Образование второго слоя при полимолекулярной адсорбции (согласно значению Q_S) может происходить за счет дисперсионного взаимодействия.

Заклучение

Проведенные исследования показали, что на адсорбцию пиридина из водных растворов влияет совокупность факторов – характеристик пористой структуры и химического состояния поверхности адсорбента. Мономолекулярная адсорбция пиридина реализуется за счет специфического взаимодействия адсорбент – адсорбат, тип которого (водородная связь и/или донорно-акцепторное взаимодействие) зависит от преобладания на поверхности адсорбента кислотных или основных групп. Образование второго слоя компонента происходит за счет дисперсионного взаимодействия.

Список литературы

1. Когановский А.М., Клименко Н.А. и др. *Адсорбция органических веществ из воды*. Ленинград, Химия, 1990, С. 246.
2. Villacañas F., Orfao M.F.R. et al. // *J. Colloid and Interface Sci.* 2006. Vol. 293. No 1. pp. 128-135.
3. Radovic L. R., Silva I.F. et al. // *Carbon*. 1997. Vol. 35. No 9. pp. 1339-1348.
4. Kipling J.J. *Adsorption from solution of non-electrolytes*. London, Academic Press Publ., 1965, 159 p.
5. Amanollah E., Jafar S. et al. // *Adsorption*. 2009. Vol. 15. No.1. pp. 65-73.
6. Котова Д.Л., Фам Тхи Гам и др. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2014. Т. 14. Вып. 4. С. 572-577.
7. Aranovich G.L. // *J. Colloid Interface Sci.* 1991. Vol. 141. No 1. pp. 30-43.
8. *Adsorption from solution at the Solid/Liquid Interface*. Edited by Parfitt G.D., Rochester C.H. London-New York, Academic Press Publ. 1983. 485 p.
9. Вартапетян Р.Ш., Волощук А.М. // *Успехи химии*. 1995. Т. 64. № 11. С. 1055-1072.
10. Yang R.T. *Adsorbents: fundamentals and applications*. London-New York. Wiley Interscience Publ. 2003. 410 p.
11. March J. *Advanced organic chemistry. Reactions, mechanisms and structure*. New York John Wiley&Sons Inc. Vol. 1. 1985. 381 p.

References

1. Koganovskii A.M., Klimenko N.A. et al. *Adsorbtsiya organicheskikh veshchestv iz vody*. Leningrad, Khimiya Publ., 1990, p. 246.
2. Villacañas F., Orfao M.F.R. et al., *J. Colloid and Interface Sci.*, 2006, Vol. 293, No 1, pp. 128-135.
3. Radovic L. R., Silva I.F. et al., *Carbon*. 1997, Vol. 35, No 9, pp. 1339-1348.
4. Kipling J.J. *Adsorption from solution of non-electrolytes*. London, Academic Press Publ., 1965, 159 p.
5. Amanollah E., Jafar S. et al., *Adsorption*, 2009, Vol. 15, No 1, pp. 65-73.
6. Kotova D.L., Fam Tkhi Gam et al., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2014, Vol. 14, No 4, pp. 572-577.
7. Aranovich G.L., *J. Colloid Interface Sci.* 1991, Vol. 141, No 1, pp. 30-43.
8. *Adsorption from solution at the Solid/Liquid Interface*. Edited by Parfitt G.D., Rochester C.H. London-New York, Academic Press Publ., 1983, 485 p.
9. Vartapetyan R.Sh., Voloshchuk A.M. *Uspekhii khimii.*, 1995, Vol. 64, No 11, pp. 1055-1072.
10. Yang R.T. *Adsorbents: fundamentals and applications*. London-New York, Wiley Interscience Publ., 2003. 410 p.
11. March J. *Advanced organic chemistry. Reactions, mechanisms and structure*. New York, John Wiley & Sons Inc., Vol. 1, 1985, 381 p.

Беляева Оксана Владимировна – к.х.н., доцент кафедры аналитической химии и экологии, Кемеровский технологический институт пищевой промышленности (университет), Кемерово

Belyaeva Oxana V. – Ph.D. (chemistry), associate prof., department of analytical chemistry and ecology, Kemerovo Institute of Food Science and Technology, Kemerovo, e-mail: ecolog1528@yandex.ru

Краснова Тамара Андреевна – д.т.н., профессор, кафедра аналитической химии и экологии, Кемеровский технологический институт пищевой промышленности (университет), Кемерово

Кирсанов Михаил Павлович – д.т.н., профессор, кафедра аналитической химии и экологии, Кемеровский технологический институт пищевой промышленности (университет), Кемерово

Krasnova Tamara A. – grant Ph.D. (engineering sci.), prof., department of analytical chemistry and ecology, Kemerovo Institute of Food Science and Technology, Kemerovo

Kirsanov Michael P. – grant Ph.D. (engineering sci.), prof., department of analytical chemistry and ecology, Kemerovo Institute of Food Science and Technology, Kemerovo