

Н.А. Клименко, Л.А. Савчина, Т.В. Полякова, К.А. Каздобин

ВЛИЯНИЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПРИМЕСЕЙ ВОДЫ НА АДсорбЦИЮ ФУЛЬВОКИСЛОТ АКТИВНЫМ УГЛЕМ

Изучена адсорбция торфяных фульвокислот из дистиллированной и водопроводной воды на активных углях с различной химией поверхности при использовании потенциометрического контроля. Показано, что очистка воды от фульвокислот наиболее целесообразна на активных углях, прошедших "мягкую" окислительную обработку. Этому способствует заряд поверхности, лежащий в области точки нулевого заряда, что позволяет сорбировать преимущественно высокомолекулярные компоненты раствора.

Ключевые слова: активный уголь, окислительно-восстановительный потенциал, пероксид водорода, равновесные адсорбционные процессы, фульвокислоты.

Введение. Активные угли (АУ) широко применяются для подготовки питьевой воды как в масштабах централизованного питьевого водоснабжения, так и в локальных очистных установках. Активный уголь является универсальным сорбентом для удаления природных органических соединений (ПОС), являющихся сложной статистически неопределенной системой. Эти соединения имеют молекулярную массу 500÷250000, содержат алифатические и ароматические группы, а также такие функциональные группы, как карбоксильные, фенольные и другие, характерные для полиэлектролитов. В наиболее распространенном методе подготовки питьевой воды путем коагуляции – флокуляции – осаждения – фильтрования через кварцевый песок обычно удаляется от 20 до 50% растворенных гумусовых соединений. При этом предпочтительнее удаляются гумусовые кислоты большей молекулярной массы, а в воде остаются наиболее высоко заряженные фульвокислоты [1]. Поэтому исследование сорбционного поведения именно этого класса веществ на АУ в присутствии примесей, характерных для природных и питьевых вод, является актуальным.

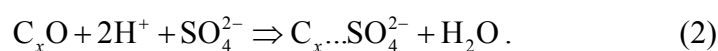
Установлено, что введение в воду ионов кальция значительно увеличивает адсорбционную способность АУ по гуминовым кислотам (ГК), мало влияет на удаление растворенных органических веществ (РОВ) из окрашенной сырой воды и не влияет на удаление РОВ после традиционной водоподготовки (коагуляция – осаждение – фильтрование) [2, 3]. Показано, что взаимодействие между ионами кальция и ГК является основной причиной усиления адсорбции.

В работе [4] изучено влияние K^+ и Ca^{2+} на адсорбцию модельных заменителей ПОС – салициловой, танниновой и гуминовых кислот. Установлено, что влияние K^+ и Ca^{2+} на заменители ПОС зависит от молекулярных размеров адсорбата. Эффект присутствия K^+ наблюдается только для гуминовых кислот, в то время как действие Ca^{2+} сказывается на адсорбции салициловой кислоты, слабо влияя на адсорбцию танниновой кислоты и сильно увеличивая адсорбцию ГК.

В работе [5] показано, что наличие Ca^{2+} , Mg^{2+} и Fe^{3+} в концентрациях, типичных для водопроводной воды, приводит к повышению степени очистки воды от ГК. В более ранних работах также установлено, что в присутствии Ca^{2+} и Mg^{2+} при концентрациях, характерных для поверхностных вод, наблюдается резкое увеличение адсорбции гуминовых веществ [6, 7].

Предполагается, что ассоциация Ca^{2+} и Mg^{2+} с некоторыми функциональными группами молекул ГК может увеличивать сродство последних с поверхностью АУ. Кроме того, присутствие двухвалентных ионов с высокими концентрациями и увеличение ионной силы раствора способствует существенному снижению электростатического отталкивания между заряженными поверхностными группами АУ и молекулами или коллоидными частицами ГК, приводя к большему вкладу сил Ван-дер-Ваальса в адсорбционное взаимодействие. При сравнении эффектов от добавления разных катионов к раствору ПОС установлено, что наиболее эффективными являются Ca^{2+} , менее эффективными – Mg^{2+} и наименьшее влияние оказывают Na^+ [2]. Однако наблюдались и некоторые исключения, которые демонстрировали уменьшение адсорбционной емкости с ростом концентрации солей.

Следует также учесть, что очищаемая вода содержит растворенный кислород. Согласно [8] процессы ионного обмена на "кислородном" угле протекают по следующим схемам:



При этом поверхность угля ведет себя в электролите, содержащем растворенный кислород, как кислородный электрод, где внешнюю обкладку двойного электрического слоя (ДЭС) образуют продукты превращения адсорбированного кислорода. Именно они определяют закономерности адсорбции веществ различной природы на АУ.

Следует отметить важную роль генерации пероксидных соединений на поверхности углеродного материала (УМ). Будучи во много раз менее

подвижными, чем ОН-группы, они определяют доступ к поверхности УМ и скорость адсорбции. Образование пероксидных соединений способно уменьшить адсорбционную емкость вдвое. Сосуществование двух параллельных механизмов адсорбции (1), (2) является причиной несоответствия между количеством поглощенного кислорода и адсорбцией кислоты на УМ [8].

Превращения кислорода на поверхности угля придают последнему положительный заряд, формируя стационарный потенциал $E_{ст}$, который в общем виде определяется [9] концентрацией растворенного в электролите кислорода и кислотностью среды:

$$E = E_0 - 0,0591 \text{ pH} - 0,0295 \lg a(\text{H}_2\text{O}_2) + 0,0295 \lg P(\text{O}_2). \quad (3)$$

Существенным является путь реакции к достижению стационарного потенциала. В контакте с раствором, содержащим кислород, АУ приобретают положительный заряд поверхности и способность поглощать анионы. Напротив, окисленные угли (ОУ) в растворе имеют отрицательный заряд и способность адсорбировать катионы [10, 11]. Адсорбция неполярных и полиэлектролитных соединений наиболее эффективна в точке нулевого заряда (ТНЗ), где адсорбция ионов незначительна и ДЭС имеет диффузную структуру. Учет заряда поверхности позволяет обоснованно подходить к режиму подготовки поверхности АУ при удалении органических веществ из воды и контролировать процесс водоочистки потенциометрически.

Из приведенного обзора литературных источников следует, что основное внимание в них уделено влиянию солей на адсорбцию ГК и практически отсутствуют данные по адсорбции фульвокислот из водных растворов, содержащих неорганические соли, на АУ с различной химией поверхности. На наш взгляд, такого рода исследования особенно актуальны для воды Днепровского бассейна, где содержание ФК в составе ПОС составляет 95–98%. ФК недостаточно удаляются в процессах традиционной водоподготовки и водопроводная вода нуждается в доочистке от этих веществ.

Цель данной работы – сравнительное изучение адсорбции фульвокислот из дистиллированной и водопроводной воды на АУ с различной химией поверхности с использованием потенциометрического контроля.

Методика эксперимента. В качестве объекта исследования применяли ФК, полученные из торфа по методу Форсита [12], а также косточковый активный уголь марки КАУ. Исходная неокисленная форма этого угля обозначена как КАУ-Н. Окисление угля проводили пероксидом водорода в соответствии с методиками, описанными в [13, 14].

Окисленная форма угля КАУ обозначена как КАУ-О. Активные угли, которые использовали в работе, характеризовали по показателям их пористой структуры и химии поверхности. Пористую структуру углей определяли по изотермам адсорбции – десорбции азота, измеренным при 77 К на приборе Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption System ("Quantachrome Corp.", США). Изотермы использованы для расчета величин площадей общей ($S_{\text{БЭТ}}$) и эффективной ($S_{\text{эф}}$) поверхностей, общего адсорбционного объема пор ($V_{\text{а}}$), объема микропор сорбента ($V_{\text{ми}}$). Все приведенные ниже параметры рассчитаны на основе теории функционала плотности – DFT (Density Functional Theory), по t -методу, моделям БЭТ и уравнению Дубинина – Радускевича.

Количество поверхностных групп и статическую обменную емкость (СОЕ) активного угля определяли, используя сокращенную версию метода титрования по Бему [15]. Характеристики использованных образцов АУ приведены в табл. 1.

Таблица 1. Структурно-сорбционные характеристики образцов активных углей

Характеристика	КАУ-Н	КАУ-О
$S_{\text{БЭТ}}$, м ² /г	1036	640
$S_{\text{эф}}$, м ² /г	638	446
$V_{\text{а}}$, см ³ /г	0,49	0,26
$V_{\text{ми}}$, см ³ /г	0,17	0,08
Катионная СОЕ, мг-экв/г	0,15	0,85
Анионная СОЕ, мг-экв/г	0,46	0,44
Кол-во поверхностных групп, мг-экв/г	0,10	0,55
карбоксильные	0	0,10
лактонные	0,05	0,20
фенольные		

Концентрацию общего органического углерода определяли методом каталитического сжигания при 800°С на приборе Shimadzu TOC-V CSN (Япония). Характеристики процесса равновесной адсорбции ФК на АУ рассчитывали по уравнениям Фрейндлиха (константы K_{F} и $1/n$) и Лэнгмюра (предельная величина равновесной удельной адсорбции a_{∞}), а также по методу "условного компонента" (стандартное изменение свободной энергии адсорбции $-\Delta G_{\text{а}}^0$) [16].

Модельные растворы фульвокислот были приготовлены на водопроводной и дистиллированной воде. Состав водопроводной воды за период осень 2009 – зима 2010 гг. следующий:

	Усредненное значение
Мутность, мг/дм ³	0,5
Цветность, град.....	18,5
Запах, балл.....	1
pH.....	6,7
Щелочность, моль/м ³	2,2
Жесткость, моль/м ³	4,9
Окисляемость, мг O/дм ³	6,3
Хлориды, мг/дм ³	22,3
Железо, мг/дм ³	0,08
Аммиак, мг/дм ³	0,32
Нитраты, мг/дм ³	4,9
Нитриты, мг/дм ³	0,003
Общий хлор, мг/дм ³	0,98
Свободный хлор, мг/дм ³	0,05
Связанный хлор, мг/дм ³	0,94
Алюминий, мг/дм ³	0,19
Углекислота свободная, мг/дм ³	36,8
Марганец, мг/дм ³	0,18
Хлороформ, мг/дм ³	0,013
Коли-индекс.....	Отс.

Для контроля процессов адсорбции ФК применен метод измерения окислительно-восстановительного потенциала (ОВП) системы. В качестве измерительного зонда были использованы сетка из платиновой проволоки площадью 5 см² на изолированном токоподводе и хлорсеребряный электрод сравнения ЭВЛ-1М ($E = 202 \pm 2$ мВ). Значения ОВП регистрировали с помощью блока высокоомного вольтметра потенциостата ПИ-50-1. Для верификации данных предварительно проведена калибровка измерительного зонда в широком интервале кислотности (pH 2÷9) разбавленного индифферентного электролита – 0,01 М Na₂SO₄. Данные калибровки свидетельствуют о ее работоспособности: изoeлектрический сдвиг потенциала второго рода $\partial E/\partial pH$, обусловленный хемосорбцией кислорода, равен –59 мВ/pH [17].

Измерения ОВП проводили следующим образом. Навеску АУ (0,1 г) помещали на платиновую сетку в объеме 100 см³ раствора и регистрировали значения ОВП до установления равновесия в течение 30 мин.

Результаты и их обсуждение. На рис.1 показаны изотермы адсорбции ФК из водопроводной и дистиллированной воды на неокисленном и окисленном АУ. Водопроводная вода в системах обозначена как В, дистиллированная – Д, пероксид водорода – П.

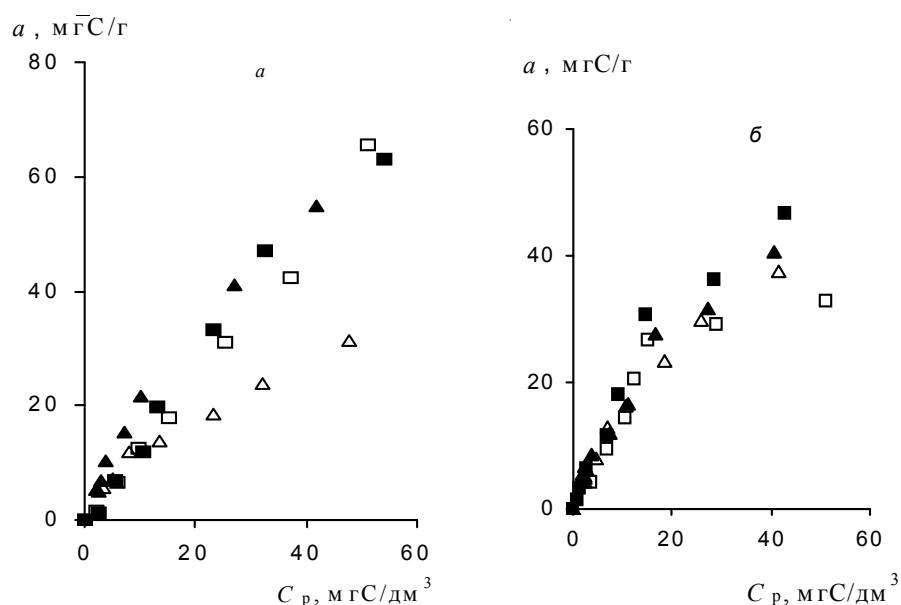


Рис. 1. Изотермы адсорбции ФК на КАУ-Н (а) и КАУ-О (б): □ – Д; ■ – Д+H₂O₂; △ – В; ▲ – В+H₂O₂

В табл. 2 и 3 приведены рассчитанные по этим экспериментальным данным величины предельной удельной адсорбции ФК по модели Лэнгмюра и изменения $-\Delta G_a^0$ на КАУ-Н и КАУ-О.

Таблица 2. Влияние примесей водопроводной воды на адсорбционные характеристики фульвокислот (КАУ-Н)

Система	pH	a_{∞} , мг С/г	R ²	$-\Delta G_a^0$, кДж/моль	R ²
КАУ-Н +ФК +В	6,9	53,8	0,94	20,8	0,95
КАУ-Н +ФК + П+В	6,9	105,3	0,99	20,8	0,99
КАУ-Н +ФК +Д	6,3	105,3	0,92	19,8	0,99
КАУ-Н +ФК+ Д+П	6,0	133,3	0,89	20,8	0,96

Таблица 3. Влияние примесей водопроводной воды на адсорбционные характеристики фульвокислот (КАУ-О)

Система	pH	a_{∞} , мг С/г	R^2	$-\Delta G_a^0$, кДж/моль	R^2
КАУ-О +ФК+В	6,8	73,0	0,97	20,8	0,95
КАУ-О +ФК +В+П	6,9	82,0	0,96	20,8	0,93
КАУ-О +ФК +Д	5,9	108,3	0,93	19,9	0,96
КАУ-О +ФК+Д+П	5,9	119,1	0,93	20,8	0,97

Как видно из данных табл.2,3, величина предельной удельной адсорбции ФК на КАУ-Н из дистиллированной воды на ~ 49% выше, чем из водопроводной. Добавление пероксида водорода к системе в водопроводной воде повышает величину a_{∞} также на ~ 49, а в дистиллированной – на 21%. При переходе к системе с окисленным углем эти эффекты становятся менее выраженными. Величина a_{∞} в дистиллированной воде повышается на ~32%. Добавление пероксида водорода к системе с водопроводной и дистиллированной водой повышает a_{∞} соответственно на ~11 и 9 %.

Столь неоднозначные результаты адсорбционного поведения ФК на неокисленном и окисленном углях в присутствии примесей водопроводной воды вряд ли можно объяснить только взаимодействием ФК с примесями, хотя определенный вклад они вносить могут. Так, наличие в водопроводной воде остаточных концентраций Fe^{3+} в виде аквагидрокомплексов может приводить к некоторой блокировке соизмеримых по размерам пор угля. Присутствие остаточных концентраций ионов алюминия в виде гидросокомплексов обуславливает их взаимодействие с высокоактивными краун-соединениями, содержащимися в фульвокислотных фракциях, с образованием подвижных комплексов, способных блокировать поры.

Взаимодействия фульвокислот с Ca^{2+} и Mg^{2+} вследствие растворимости образовавшихся комплексов вряд ли могут существенно влиять на адсорбируемость ФК. Однако наличие в водопроводной воде остаточных гумусовых веществ иной природы, чем ФК, может влиять на снижение адсорбируемости ФК как по механизму конкуренции за адсорбционные центры, так и по механизму блокирования пор.

Отсутствие изменения стандартной свободной энергии адсорбции ($-\Delta G_a^0$) ФК во всех исследованных системах может свидетельствовать,

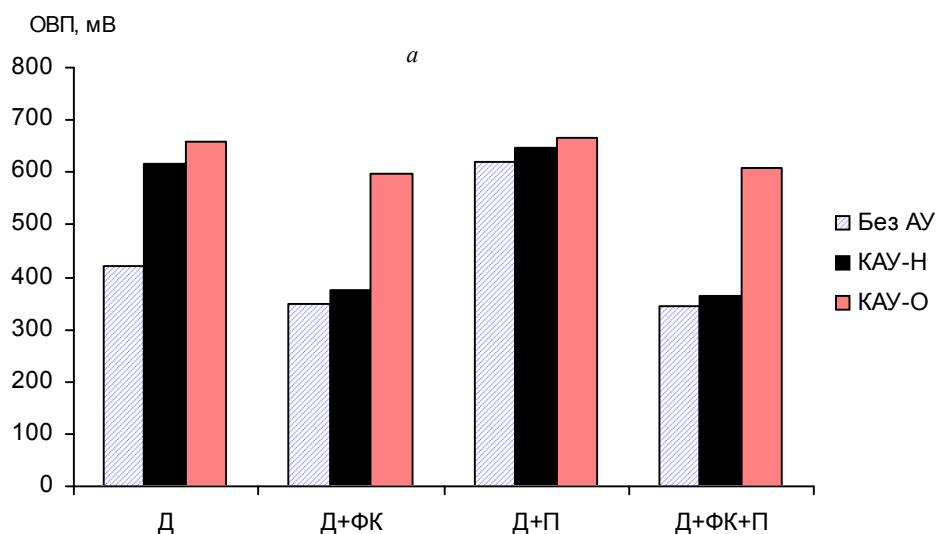
что во всех случаях нет факторов, влияющих на интенсивность взаимодействия адсорбент – адсорбат, за исключением системы с дистиллированной водой. Незначительное снижение энергии адсорбции и увеличение предельной удельной адсорбции могут свидетельствовать о развитии биологической активности в системе при длительном времени достижения равновесия (14 сут) и большей концентрации растворенного кислорода в отличие от водопроводной воды.

Объяснить различное воздействие пероксида водорода для окисленного или неокисленного угля в исследуемых системах можно с учетом присутствия растворенного кислорода в системе. Известно, что наличие растворенного кислорода может приводить к синергетическому эффекту [18].

В работах [19, 20] показано, что присутствие молекулярного кислорода оказывает существенное влияние на адсорбционную способность АУ по некоторым органическим веществам и ПОС.

Предполагается, что кислород приводит к реакциям полимеризации. Это вносит свой вклад в удаление органических соединений из воды. Более того, развитие биологической активности при контакте с АУ или в плотном адсорбционном слое может вызывать значительное снижение концентрации кислорода, которое будет способствовать созданию анаэробных условий. Следовательно, было бы правильно оценить адсорбционные свойства углей в разных условиях с учетом изменения величины редокс-потенциала, который отражает поведение кислорода на границе раздела фаз.

С этой целью в следующей серии экспериментов измерены ОВП систем с водопроводной и дистиллированной водой (рис. 2, табл. 4).



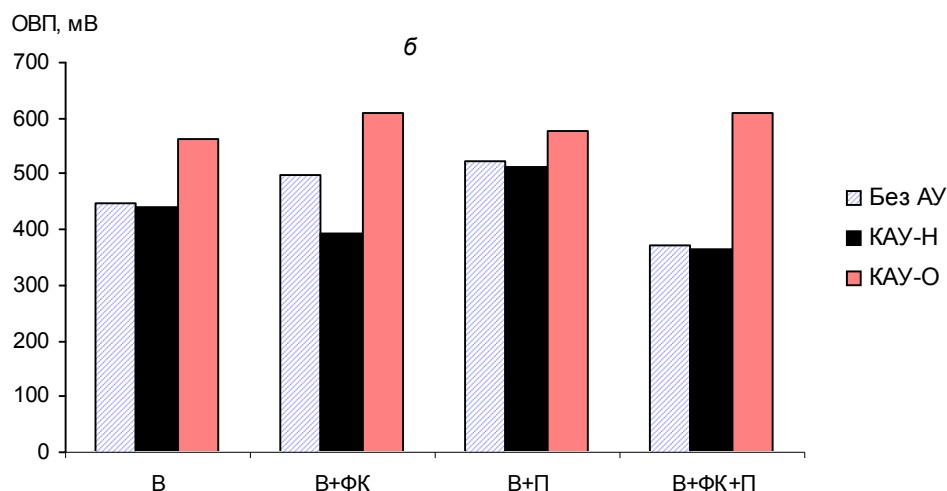


Рис. 2. Изменение окислительно-восстановительных потенциалов в системах с активным углем и фульвокислотами: а – дистиллированная, б – водопроводная вода

Изучение механизмов адсорбции на границе раздела фаз АУ – раствор фульвокислот возможно лишь при учете совокупности электрофизических свойств АУ и химической природы их поверхности.

Таблица 4. Величины окислительно-восстановительных потенциалов в системах с активным углем и фульвокислотами

Тип системы		рН		ОВП, мВ	
		Д	В	Д	В
Без АУ	-	6,1	8,1	422	447
	ФК*	6,3	6,7	350	499
	П**	5,2	8,1	621	522
	П+ФК	6,0	6,9	346	372
КАУ-Н	-	5,6	8,0	616	440
	ФК	6,3	6,9	374	393
	П	5,2	8,0	648	513
	П+ФК	6,0	6,9	362	366
КАУ-О	-	5,7	8,1	657	563
	ФК	5,9	6,8	598	608
	П	5,5	8,0	667	577
	П+ФК	5,9	6,9	607	609

* Содержание фульвокислот – 15 мг С/дм³, ** содержание пероксида водорода – 5 мг/дм³.

ТНЗ углей природного происхождения находится в интервале 0,10 – 0,16 В [8], а окисленного угля имеет значения $\geq 0,5$ В в зависимости от структуры исходного АУ [11]. Известно, что при окислении АУ происходит сдвиг потенциала в положительную область [9]. Действительно, при сдвиге потенциала в положительную область адсорбция β -нафтола увеличивается [3].

Как видно из рис. 1 и табл. 4, адсорбция фульвокислот на КАУ-Н происходит в интервале потенциалов 0,3–0,4 В, а адсорбция на КАУ-О – 0,6–0,61 В, что ближе к положению ТНЗ последних. Поэтому величины адсорбции ФК на КАУ-О выше, чем на КАУ-Н (табл. 2,3). К тому же дополнительный вклад в адсорбцию вносит наличие на поверхности КАУ-О поверхностных групп, в частности карбоксильных. Карбоксильный кислород на угле проявляет донорные свойства, ароматические кольца адсорбата – акцепторные [9], а скачок потенциала увеличивает работу выхода электрона [1]. Поэтому на окисленном угле в величины сорбции вносит вклад донорно-акцепторное взаимодействие адсорбента с адсорбатом.

Выводы. Из полученных данных следует, что очистка воды от фульвокислот наиболее целесообразна на АУ, прошедших "мягкую" окислительную обработку. Этому способствует заряд поверхности, лежащий в области ТНЗ, что позволяет сорбировать преимущественно высокомолекулярные компоненты раствора.

Резюме. Вивчено адсорбцію торф'яних фульвокислот з дистильованої та водопровідної води на активному вугіллі з різною хімією поверхні з використанням потенціометричного контролю. Показано, що очищення води від фульвокислот найбільш доцільне на активному вугіллі, яке пройшло "м'яку" окисну обробку. Цьому сприяє заряд поверхні, величина якого лежить в області точки нульового заряду, що дозволяє сорбувати переважно високомолекулярні компоненти розчину.

N.A. Klymenko, L.A. Savchyna, T.V. Polyakova, K.A. Kazdobin

THE EFFECT OF WATER INORGANIC MATTERS ON THE FULVIC ACIDS ADSORPTION BY ACTIVE CARBON

Summary

The adsorption of peat fulvic acids from distilled and tap water on the activated carbon with different surface chemistry was investigated by means of electrometric control. It is shown that fulvic acids removal from water is

most appropriate by soft-treated oxidized active carbon. The surface charge that is corresponding to point of zero charge promotes this effect. There are rational conditions for preferential sorption of high-molecular components from solution.

1. *Dailfullah A.A.M., Girgis B.S., Gad H.M.H.* // *Colloid and Surfaces, A.* – 2004. – **235**. – P. 1–10.
2. *Li F., Yuassa A., Ebie K. et al.* // *Water Res.* – 2002. – **36**. – P. 4592 – 4604.
3. *Kilduff J. E., Karanfil T.* // *Ibid.* – 2002. – **36**. – P. 1685.
4. *Campinas M., Rosa M.J.* // *J. Colloid and Interface Sci.* – 2006. – **299**. – P. 520–529.
5. *Duan J., Wilson F., Graham N., Hwa Tay J.* // *Desalination.* – 2002. – **151**. – P. 53 – 66.
6. *Randtke S., Jersen C. P.* // *J. Amer. Water Works Assoc.* – 1981. – **73**, N8. – P. 411 – 419.
7. *Randtke S., Jersen C. P.* // *Ibid.* – 1982. – **74**, N2. – P. 84 – 93.
8. *Фрумкин А.Н.* Потенциалы нулевого заряда. – М.: Наука, 1982. – 260 с.
9. *Тарасевич М.Р.* Электрохимия углеродных материалов. – М.: Наука, 1984. – 253 с.
10. *Стражеско Д.Н.* // *Адсорбция и адсорбенты.* – Киев: Наук. думка, 1976. – Вып. 4. – С. 3 – 14.
11. *Каздобин К.А., Лавриненко-Омецинская Е.Д., Клименко Л.А.* // *Укр. хим. журн.* – 1995. – **61**, № 3/4. – С. 42 – 45.
12. *Александрова Л.Н.* Органическое вещество почвы и процессы его трансформации. – Л.: Наука, 1980. – 288 с.
13. *Pereira M.F., Soares S.F., Orfao J.J.M., Figueiredo J.L.* // *Carbon.* – 2003. – **41**. – P.811 – 821.
14. *Coelho C., Oliveira A.S., Pereira M.F.R., Nunes O.C.* // *J. Hazard. Materials, B.* – 2006. – **138**. – P.343 – 349.
15. *Voehn H.P.* // *Carbon.* – 2002. – **40**. – P. 145 – 149.
16. *Когановский А.М., Клименко Н.А., Левченко Т.М., Рода И.Г.* Адсорбция органических веществ из воды. – Л.: Химия, 1990. – 256 с.
17. *Дамаскин Б.Б., Петрий О.А.* Основы теоретической электрохимии. – М.: Высш. шк., 1978. – 239 с.
18. *Matsis V.M., Grigoropoulau H.P.* // *Chem. Eng. Sci.* – 2008. – **63**. – P. 609 – 621.
19. *Vidic R. D., Suidan M. T.* // *Environ. Sci. and Technol.* – 1991. – **25**. – P. 1612 – 1618.
20. *Karanfil T., Schlautman M.A., Kilduff J. E., Weber Jr. W. J.* // *Ibid.* – 1996. – **30**. – P. 2195 – 2201.

Ин-т коллоид. химии и химии воды
им. А.В. Думанского НАН Украины;
Ин-т общей и неорган. химии
им. В.И. Вернадского НАН Украины,
г. Киев

Поступила 07.01.2011