

## СТРУКТУРНО-СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА АКТИВНОГО УГЛЯ, МОДИФИЦИРОВАННОГО ОКСИДАМИ ЖЕЛЕЗА

**О.В. Забнева, С.К. Смолин, Н.А. Клименко, О.Г. Швиденко,  
С.В. Гречаник, А.В. Синельникова**

Институт коллоидной химии и химии воды  
им. А.В. Думанского НАН Украины, г. Киев

Поступила 30.01.2012 г.

*Исследованы структурно-сорбционные характеристики активного угля, модифицированного оксидами железа, и определены его статические обменные емкости поверхностных функциональных групп основной и кислотной природы. Установлено, что в результате модификации угля оксидами железа происходит незначительное (7 – 13 %) уменьшение объема микропор и мезопор и увеличивается основность поверхности сорбента. Модифицированный активный уголь обладает высокой эффективностью удаления производных фенола из воды.*

**Ключевые слова:** адсорбция, модифицированный активный уголь, микропоры, мезопоры, структурно-сорбционные свойства.

**Введение.** Перспективным технологическим приемом в очистке сточных и природных вод является биофильтрация через слой активного угля (АУ). Отличительными особенностями использования в качестве загрузки биофильтра пористого углеродного материала по сравнению с инертным носителем биомассы являются его сорбционная активность, способность к регенерации и повышение устойчивости микроорганизмов к действию токсических веществ [1].

Не исключено, что развитие биопленки на поверхности носителя может стимулироваться оксидами железа, которые зачастую интенсифицируют биоокислительные процессы, повышают скорость иммобилизации бактерий и усиливают устойчивость микробов к неблагоприятным внешним условиям [2]. С другой стороны, присутствие оксидов железа на поверхности АУ может повысить эффективность каталитического окисления адсорбата при наличии окислителя [3].

Таким образом, модификацией активного угля оксидами железа может быть получен новый сорбент, способный существенно активизировать микробную деструкцию резистентных органических веществ в ходе

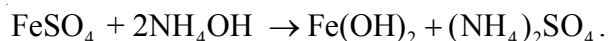
© О.В. ЗАБНЕВА, С.К. СМОЛИН, Н.А. КЛИМЕНКО, О.Г. ШВИДЕНКО,  
С.В. ГРЕЧАНИК, А.В. СИНЕЛЬНИКОВА, 2012

биофильтрации. Естественно, что при нанесении оксидных соединений металлов на зерна АУ структурно-сорбционные характеристики сорбента и химические свойства его поверхности могут претерпевать значительные изменения по сравнению с исходным образцом, что может неблагоприятно сказаться на адсорбционных свойствах материала.

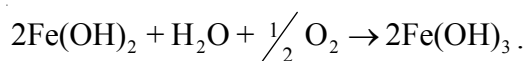
Цель данной работы – исследование изменения параметров структурно-сорбционных характеристик и химии поверхности активного угля под действием модификации оксидами железа, а также влияния модификации угля на эффективность адсорбции производных фенола из их водных растворов в равновесных условиях.

**Методика эксперимента.** В работе использовали активный уголь марки КАУ, модификацию которого проводили следующим образом. Сорбент в количестве 1 кг загружали в колбу объемом 6 дм<sup>3</sup>. Для его пропитки использовали 20 %-ный раствор сульфата железа (II) объемом 3 дм<sup>3</sup>. Сорбент выдерживали в контакте с раствором в течение одних суток. Через 8 и 16 ч раствор сливали и заменяли свежим. При этом слитый из емкости раствор доводили до начальной концентрации. Концентрация Fe<sup>2+</sup> в исходном растворе составляла 40 – 45 г/дм<sup>3</sup>.

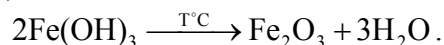
Следующим этапом модификации АУ явилось закрепление железа в виде нерастворимого соединения. Для этого ионы железа переводили в нерастворимое в воде состояние путем обработки угля 12,5 – 15 %-ным раствором аммиака объемом 1,5 дм<sup>3</sup> при встряхивании и перемешивании в течение четырех часов:



Затем уголь промывали одним объемом дистиллированной воды и оставляли на воздухе в течение 12 – 14 ч для подсушивания:



После этого уголь помещали в кварцевую колонку в два захода по 0,5 кг и прокачивали в токе азота в течение примерно трех часов. Сначала уголь просушивали при 150 – 180°C, затем в течение 40 мин его прогревали до 260°C (выход на режим) и в течение одного часа прокачивали при 270 – 290°C:



При этом охлажденный уголь усредняли [4].

При определении количества нанесенного железа на активный уголь, подготовленный вышеописанным способом, навеску сорбента, высушенную при 105°C, обработали в муфельной трубчатой СВ-печи при 1000°C до постоянной массы. Остаток после озоления взвешивали и сравнивали с начальной массой навески угля, учитывая зольность исходного угля. По разнице масс рассчитывали количество нанесенного железа. Кроме того, золу растворяли в концентрированной соляной кислоте и определяли содержание общего железа [5], которое составило  $2,2 \pm 0,2$  % от массы модифицированного АУ.

В дальнейшем для упрощения изложения исходный активный уголь будем называть обычным или КАУ, а уголь, импрегнированный оксидами железа, – модифицированным сорбентом или КАУ/Fe.

Исследование низкотемпературной адсорбции – десорбции азота на КАУ и КАУ/Fe проводили при 77 К на приборе Quantachrome Autosorb-6В. На основе изотерм с использованием программного обеспечения прибора были рассчитаны параметры пористой структуры КАУ и КАУ/Fe: объем адсорбционного пространства ( $V_a$ , см<sup>3</sup>/г), удельная поверхность ( $S_{БЭГ}$ , м<sup>2</sup>/г), объем микропор ( $V_{мп}$ , см<sup>3</sup>/г), поверхность мезопор ( $S_{ме}$ , м<sup>2</sup>/г) и средняя ширина микропор ( $D$ , нм), которые вычисляли при помощи следующих методов: ВЕТ, ВЈН, ДН,  $t$ -метода, НК-метода и DFT [6, 7].

Катионную и анионную статические обменные емкости сорбентов (СОЕ) определяли по методике, представленной в [8].

Процессы адсорбции 2,4-динитро (ДНФ)-, 2-нитро (НФ)- и 2-хлорфенолов (ХФ) на КАУ и КАУ/Fe исследовали в изотермических условиях при комнатной температуре. Исходные растворы ароматических веществ готовили на дистиллированной воде. Концентрации 2,4-ДНФ, 2-ХФ и 2-НФ определяли спектрофотометрически в максимуме полосы поглощения УФ-излучения при длине волны соответственно 260; 273 и 278 нм. При построении изотерм адсорбции образцы углеродных адсорбентов массой 0,1 – 0,3 г помещали в колбы с притертыми пробками с 50 – 200 см<sup>3</sup> водных растворов адсорбтивов и встряхивали в течение 148 ч. Величину адсорбции веществ ( $a_p$ , мг/г) рассчитывали по формуле

$$a_p = \frac{(C_0 - C_p) \cdot V}{m},$$

где  $C_0$  – концентрация исходного раствора веществ,  $C_p$  – равновесная концентрация веществ, мг/дм<sup>3</sup>;  $V$  – объем раствора адсорбата, см<sup>3</sup>;  $m$  – навеска угля, г [9].

**Результаты и их обсуждение.** Структурно-сорбционные характеристики активного угля. На рис.1 представлены изотермы низкотемпературной адсорбции и десорбции паров азота. Результаты расчетов приведены в табл. 1.

Таблица 1. Параметры пористой системы образцов КАУ и КАУ/Fe, рассчитанные разными методами

Параметр	АУ	Метод расчета					
		ВЕТ	ВНН	ДН	DFT	t-метод	НК
		Σ, общ	Мезопоры		Микропоры		
$S, \text{ м}^2/\text{г}$	КАУ	1073	223,1	231,2	1016	945,3	—
	КАУ/Fe	991	194,1	200,6	950	871,8	—
$V_{\text{п}}, \text{ см}^3/\text{г}$	КАУ	0,581*	0,231	0,227	0,420	0,390	0,383
	КАУ/Fe	0,532*	0,204	0,200	0,387	0,358	0,357
$D, \text{ нм}$	КАУ	2,166	1,692	1,692	0,723	—	0,368
	КАУ/Fe	2,150	1,702	1,702	0,723	—	0,368

\* Адсорбционный объем пор ( $V_a$ ),  $\text{см}^3/\text{г}$ .

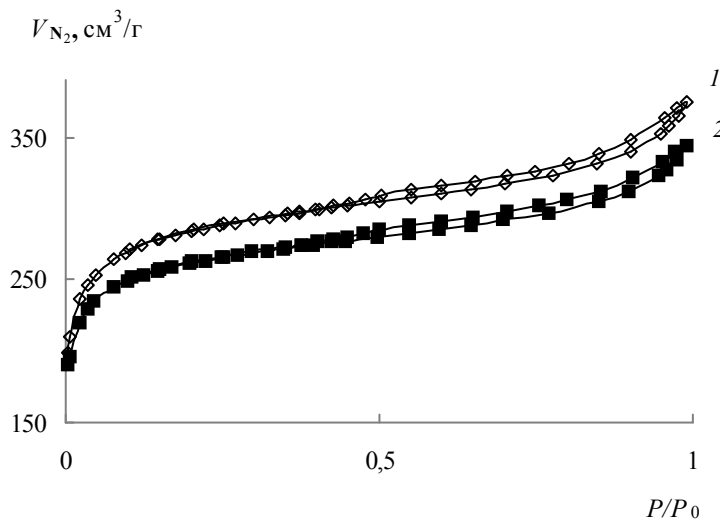


Рис. 1. Изотермы адсорбции и десорбции азота на КАУ (1) и КАУ/Fe (2).

Полученные изотермы, согласно классификации, впервые предложенной в [10], соответствуют I типу изотерм, которые характеризуются почти горизонтальным плато и являются типичными для микропористых сорбентов. Наличие подъема сорбционной кривой при значениях  $P/P_0$  близких к 1, а также петли гистерезиса указывает на присутствие в образцах мезопор. Петля гистерезиса относится к типу В (по класси-

кации Де Воег [11]), который характерен для щелевидных пор. В обоих случаях она приближается к точке относительного давления ( $P/P_0 = 0,45$ ). Считается, что если  $P/P_0 \geq 0,3$ , то в адсорбенте преобладают микропоры ( $d \leq 2$  нм).

На рис. 2 показана зависимость суммарного объема пор ( $V_n$ ) от средней ширины последних.

При сопоставлении полученных данных выявлено, что объем микропор КАУ немного больше, чем у продукта его модификации. Осажденные в аналогичных условиях частицы оксидов железа имеют размеры в пределах 3 – 6 нм и поэтому не могут разместиться в истинных микропорах адсорбентов. Вероятнее всего, они занимают часть поверхности мезопор, но при этом блокируют некоторые входы в микропористое пространство.

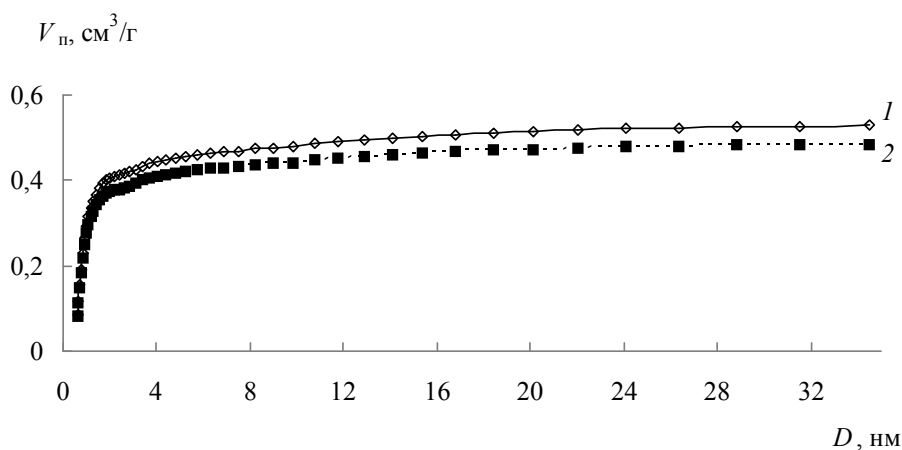


Рис. 2. Распределение пор для КАУ (1) и КАУ/Fe (2) по размерам (расчет по методу DFT).

Как видно из рис.2, для обоих сорбентов более 70 % адсорбционного пространства представлено порами с диаметром  $< 1,35$  нм, остальной объем пор приходится в основном на диапазон от 2 до 10 нм. Отставание в суммарном объеме получено как раз за счет уменьшения объема истинных микропор диаметром 1,0 – 1,8 нм. Данные табл.1 свидетельствуют, что уменьшение предельно-адсорбционного объема в результате модификации произошло за счет уменьшения как поверхности мезопор, так и объема микропор.

Для определения параметров мезопористости использовали методы ВЖН и ДН, микропор – DFT,  $t$ -метод, НК. Так, для образцов КАУ значения поверхности мезопор, рассчитанные по методам ВЖН и ДН, отличаются между собой менее чем на 4 %, а значения объема микропор, рас-

считанные по НК и *t*-методу, – менее чем на 2 %. Объем микропор по методу DFT дает несколько большее значение, но не превышающее 8 %. Таким образом, поскольку данные методы дают совпадающие результаты, определяемые с их помощью величины удельной поверхности и объема микропор являются близкими к истинным. Значительный разброс значений диаметра пор, скорее всего, связан с разной областью применения используемых методов.

Исходя из вышеизложенного и для упрощения использования полученных данных, в табл. 2 представлены структурно-сорбционные характеристики изучаемых АУ.

Таблица 2. Структурно-сорбционные характеристики КАУ и КАУ/Fe

Параметры	КАУ	КАУ/Fe
$S_{БЭТ}, \text{М}^2/\text{Г}$	1073	991
$V_a, \text{см}^3/\text{Г}$	0,58	0,53
$S_{\text{ме}}, \text{М}^2/\text{Г}$	223	194
$V_{\text{ми}}, \text{см}^3/\text{Г}$	0,39	0,36

Видно, что модифицирование поверхности АУ несколько снижает значения его структурно-сорбционных характеристик. Так, удельная площадь поверхности уменьшилась на 7,6, общий объем пор – на 8,4, площадь поверхности мезопор – на 13, объем микропор – на 8,2 %. Указанные данные подтверждают предположение, что осажденные в порах угля частицы оксида железа занимают часть поверхности мезопор, блокируя при этом незначительный объем микропор.

В табл. 3 представлены сведения о количестве кислотных и основных функциональных групп на поверхности сорбентов. Видно, что характер поверхности КАУ – преимущественно основной.

Таблица 3. Статическая обменная емкость поверхностных групп углей

Объект	Анионообменные группы	Катионообменные группы
	мг-экв/г	
КАУ	0,425	0,250
КАУ/Fe	0,550	0,300

В результате модификации КАУ оксидами железа количество анионообменных групп на его поверхности увеличилось на 30, а катионообменных – всего на 20 %. Поэтому можно судить об определенном повы-

шении основности модифицированного сорбента, поскольку на одну анионообменную функциональную группу КАУ приходится эффективная поверхность, составляющая 4,19, а для модифицированного сорбента – 2,99 нм<sup>2</sup>. В общем, на одну поверхностную группу модифицированного и обычного АУ приходится соответственно 1,94 и 2,62 нм<sup>2</sup> эффективной поверхности. Величина этой площади равна площади проекции на плоскость ван-дер-ваальсовых размеров 4 – 6 молекул фенола или его производных при их горизонтальной ориентации относительно поверхности.

В то же время известно [2], что модификация АУ оксидами металлов переменной валентности позволяет увеличивать гидрофильность поверхности. Для исследования влагоемкости обоих сорбентов был проведен эксперимент. Полученные результаты показали, что влажность КАУ/Fe всего на 0,3 % больше, чем у КАУ, что входит в предел ошибки опыта.

Следовательно, можно предположить, что нанесение на поверхность КАУ оксида железа в большей степени влияет на увеличение положительного заряда поверхности и практически не влияет на изменение гидрофобно-гидрофильных свойств.

*Эффективность адсорбции производных фенола на модифицированном сорбенте.* Влияние изменения структурно-сорбционных свойств и химии поверхности модифицированного сорбента на степень удаления производных фенола исследовано в ходе равновесной изотермической адсорбции.

Экспериментальные изотермы адсорбции ароматических веществ из воды на КАУ/Fe представлены на рис. 3, 4.

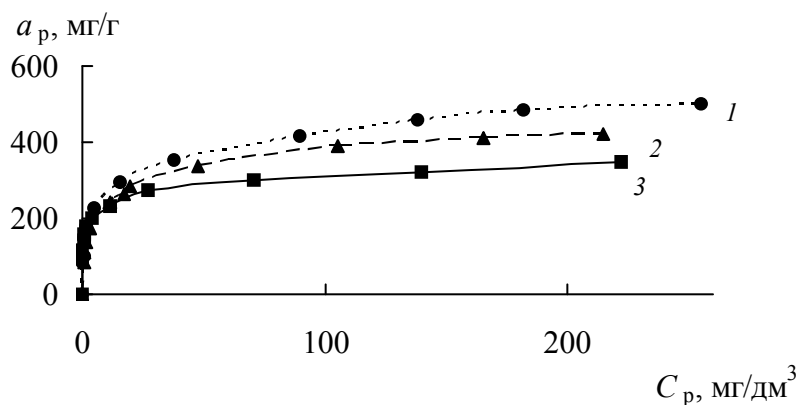


Рис. 3. Изотермы адсорбции 2,4-ДНФ (1), 2-НФ (2), 2-ХФ (3) на КАУ/Fe.

Из данных рис. 3 видно, что модифицированный сорбент характеризуется высокой избирательной адсорбцией для всех исследованных водных растворов ароматических веществ. Так, например, при равновесной

концентрации 10 мг/дм<sup>3</sup> величины адсорбции для всех изучаемых веществ находятся в диапазоне от 230 до 265 мг/г.

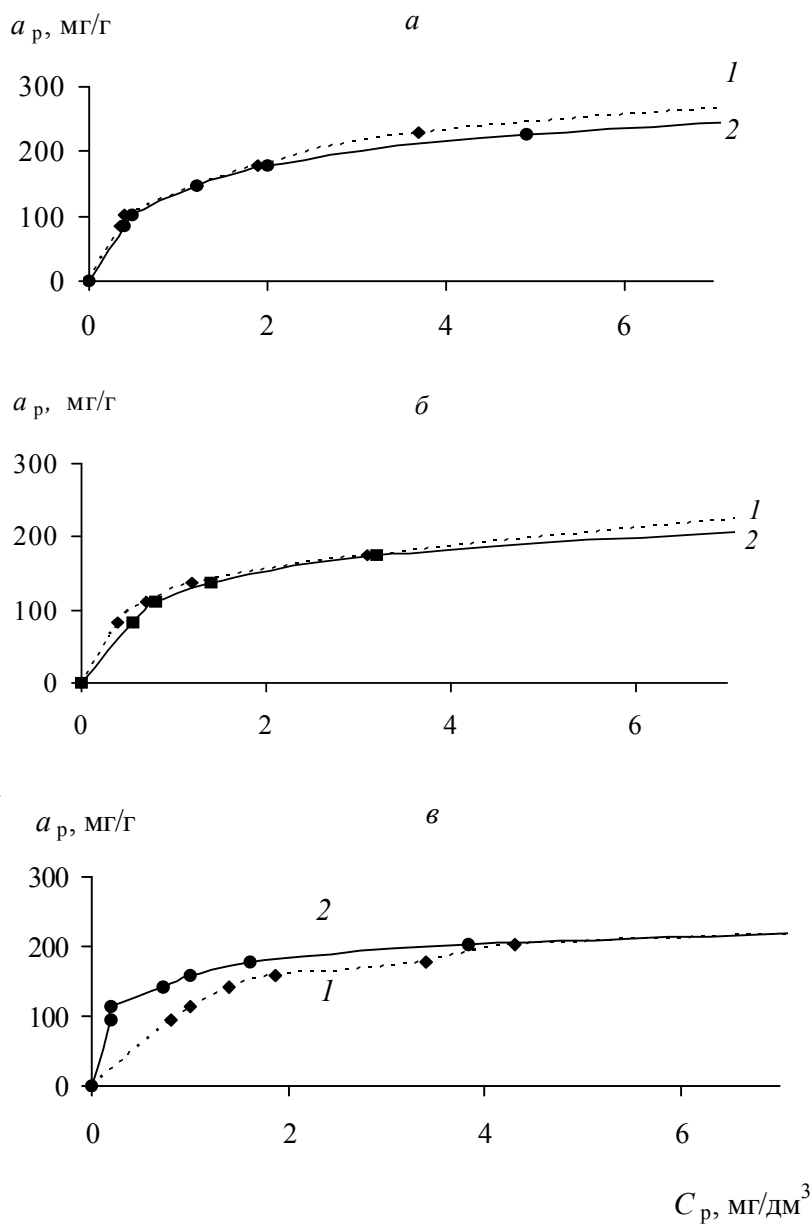


Рис. 4. Изотермы адсорбции: 2,4-ДНФ (а), 2-НФ (б), 2-ХФ (в) на КАУ (1) и КАУ/Fe (2) в области разбавленных равновесных концентраций.

В диапазоне равновесных концентраций от 0 до 2–3 мг/дм<sup>3</sup> (см. рис. 4, а, б) степень удаления 2,4-ДНФ и 2-НФ на обычном и модифицированном сорбентах одинакова, а при более высоких равновесных концентра-



циях величины адсорбции на КАУ/Fe на 5 – 10 % ниже, чем на обычном АУ.

В случае 2-ХФ (см. рис. 4, в) в области очень разбавленных растворов величина адсорбции на КАУ/Fe при  $C_p = 0,5$  мг/дм<sup>3</sup> в 2,2 раза больше, чем на обычном, а при  $C_p = 1$  мг/дм<sup>3</sup> – в 1,4 раза. Превышение величины адсорбции для КАУ/Fe наблюдали до равновесной концентрации 4 – 5 мг/дм<sup>3</sup>, при более высоких концентрациях величины адсорбции на КАУ и КАУ/Fe одинаковы.

Очевидно, усиление адсорбции 2-ХФ на модифицированном сорбенте, которое проявляется при низких равновесных концентрациях растворов, происходит за счет повышения положительного заряда поверхности, приводящего к дополнительному взаимодействию поверхностных функциональных групп с молекулами хлорфенола.

Несмотря на уменьшение величин основных структурно-сорбционных параметров (объема микропор, предельно-адсорбционного объема, удельной поверхности), вследствие осаждения оксидов металлов степень удаления нитрофенолов в области наиболее разбавленных растворов, представляющих наибольший интерес для очистки воды, практически не изменилась. Поскольку объем истинных микропор несет основную ответственность за величину адсорбционной емкости ароматических молекул, наблюдаемое уменьшение этой величины на 5 – 10 % связано с уменьшением объема микропор, заблокированных оксидами железа (8 %). Тем не менее средняя ширина микропор для изучаемых углей фактически идентична, т.е. энергетически поры равноценны. Отличия в величине адсорбции связаны только с количеством доступных истинных микропор.

**Выводы.** Итак, уголь КАУ/Fe является преимущественно микропористым сорбентом и характеризуется высоким удельным объемом истинных микропор. В результате модификации активного угля оксидами железа происходит незначительное уменьшение величин основных параметров структурно-сорбционных характеристик (предельно-адсорбционного объема, объема микропор, удельной эффективной поверхности), которые, тем не менее, фактически не сказались на эффективности адсорбции 2-НФ и 2,4-ДНФ из разбавленных водных растворов. В области низких равновесных концентраций, имеющих наибольшее значение для технологии адсорбционной очистки воды, на КАУ/Fe возрастает избирательность адсорбции 2-ХФ, что связано, очевидно, с увеличением на 30 % количества анионогенных групп на поверхности нового сорбента.

**Резюме.** Досліджено структурно-сорбційні характеристики активного вугілля, модифікованого оксидами заліза, і визначені його статичні обмінні ємності поверхневих функціональних груп основної та кислотної природи.

Встановлено, що в результаті модифікації активного вугілля оксидами заліза відбувається незначне (7 – 13 %) зменшення об'єму мікропор та мезопор, а також збільшується основність поверхні сорбенту. Модифіковане активне вугілля має високу ефективність видалення похідних фенолу із води.

*O.V. Zabnieva, S.K. Smolin, N.A. Klymenko, O.G. Shvydenko,  
S.V. Grechanik, A.V. Synelnikova*

## **EFFECT OF ACTIVE CARBON MODIFICATION BY IRON OXIDE ON ITS STRUCTURAL-SORPTION PROPERTIES**

### Summary

The structural-sorption characteristics of activated carbon, modified by iron oxides, have been investigated. Its static exchange capacity of surface functional groups of the basic and acidic nature was determined. It is established that as a result of modification AU by iron oxides is low (7 – 13 %) decrease in micropore and mesopore volume and increases the basicity of the sorbent surface. Modified AU has a high removal efficiency of phenol derivatives from water.

### Список использованной литературы

- [1] *Смолин С.К., Невинная Л.В., Синельникова А.В., Титаренко Н.З., Клименко Н.А.* // Химия и технология воды. – 2009. – **31**, №4. – С.448 – 461.
- [2] *Клименко Н.А., Синельникова А.В., Швиденко О.Г., Смолин С.К., Невинная Л.В., Гречаник С.В.* // Там же. – 2007. – **29**, №6. – С.560 – 573.
- [3] *Клименко Н.А., Полякова Т.В., Савчина Л.А., Козятник И.П.* // Там же. – 2009. – **31**, №5. – С.481 – 502
- [4] *Мамонтова А.А., Кофанов В.И., Клименко Н.А.* // Там же. – 1987. – **9**, №1. – С.77 – 79.
- [5] *Hach-Handbook*, datalogging colorimeter DR/890. – 616 p.
- [6] *Lowell S., Shields J. E., Thomas M. A., Thommes M.* Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density. – Dordrecht, Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 2004. – 421 p.
- [7] *Вячеславов А.С., Померанцева Е.А.* Методическая разработка. Измерение площади поверхности и пористости методом капиллярной конденсации азота. – М., 2006. – 55 с.
- [8] *Козятник И.П., Клименко Н.А., Савчина Л.А., Врубель Т.Л.* // Химия и технология воды. – 2008. – **30**, № 2. – С.136 – 149.
- [9] *Когановский А.М.* Адсорбционная технология очистки сточных вод. – К.: Наук. думка, 1981. – 320 с.
- [10] *Грег С., Синг К.* Адсорбция. Удельная поверхность. Пористость. – М.: Мир, 1984. – 310 с.
- [11] *Строение и свойства адсорбентов и катализаторов* / Под. ред. Б.Г. Линсена. – М.: Мир, 1973. – 654 с.