

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

ВЛИЯНИЕ ОКИСЛЕНИЯ АКТИВНОГО УГЛЯ НА АДСОРБЦИЮ ФУЛЬВОКИСЛОТ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Исследована адсорбция торфяных фульвокислот из водных нейтральных растворов на неокисленном и окисленном активном угле без пероксида водорода и в его присутствии. Оценено влияние поверхностных групп активного угля на равновесную адсорбцию фульвокислот из водных растворов. Показано, что при замене неокисленного угля на окисленный степень адсорбции фульвокислот возрастает на ~ 49%.

Ключевые слова: активный уголь, поверхностные функциональные группы, адсорбция, фульвокислоты, пероксид водорода.

Введение. Эффективность использования активных углей (АУ) для извлечения органических веществ из воды в значительной мере зависит от химии поверхности угля и его пористой структуры [1,2]. Наличие на поверхности АУ кислородсодержащих поверхностных функциональных групп может усилить адсорбцию как полярных, так и неполярных органических соединений [3].

Поверхностные кислородсодержащие группы АУ влияют на характер взаимодействия адсорбат–адсорбент, в том числе и на проявление каталитических свойств углей. Они являются наиболее значимыми факторами, влияющими на поверхностные реакции и явления, вследствие изменения гидрофильности, электрических и каталитических свойств АУ [4].

Установлено [3, 5], что увеличение количества кислородсодержащих функциональных групп на поверхности АУ при постоянном объеме порового пространства приводит к уменьшению количества такого адсорбированного органического соединения, как метилизоборнеол. С другой стороны, известно, что АУ обладают широким спектром каталитического действия, ускоряя как окислительно-восстановительные, так и кислотно-основные реакции. К основным факторам, определяющим каталитические свойства углей, относится наличие и кислородсодержащих поверхностных групп, хотя в большинстве случаев окисление поверхности углей снижает его способность ускорять химические реакции электронного типа [6]. Каталитическая активность в реакциях кислотного типа на окисленных углях обусловлена наличием группировок кислотного (протогенного) характера [6,7].

Известно, что кислотные функциональные группы могут играть ключевую роль в системе $H_2O_2/АУ$, каталитическая активность которой умень-

шается по отношению к H_2O_2 и промежуточным продуктам его разложения, стимулируя увеличение каталитической активности по отношению к растворенному органическому соединению в системе [8]. Наличие на поверхности АУ кислых функциональных групп (карбоксильных, фенольных, лактонных) в значительной степени подавляет скорость разложения пероксида водорода [8–10].

Для эффективного окисления органического субстрата необходимо, чтобы степень разложения H_2O_2 внутри пористого пространства АУ составляла менее 10%, а также скорость массопереноса в поровом объеме должна быть достаточной, чтобы компенсировать разложение H_2O_2 [11].

Исследования по совмещению процессов адсорбции и окисления пероксидом водорода органических веществ в системе с АУ показали, что воздействие продуцируемых при разложении H_2O_2 $HO\cdot$ -радикалов на органические соединения в сорбционной системе эффективно лишь для растворенных веществ, часть которых находится вблизи поверхности или в поровом пространстве в растворенном состоянии, но не для адсорбированных органических веществ. Т.е. адсорбция на АУ оказывает негативное влияние на окисление органических веществ радикалами, несмотря на то, что радикалы образуются непосредственно на поверхности АУ [12]. Это связано со слишком коротким временем жизни $HO\cdot$ -радикалов, что делает невозможным процесс диффузии радикалов в объемную фазу раствора, позволяя им реагировать только с субстратом, который находится в непосредственной близости.

Тем не менее сочетание адсорбции и окисления органического соединения в системе с окисленным АУ может повысить суммарную эффективность процесса. Однако степень окисления органического субстрата сложной химической природы может быть недостаточной, чтобы обеспечить существенное снижение такого интегрального показателя, как содержание общего органического углерода (ООУ). В данном случае возможна трансформация сложных органических молекул в более простые и более гидрофильные. Это повышает степень биологической доступности таких трансформированных молекул при их адсорбции на биологически активном угле. Наличие пероксида водорода в системе также повышает эффективность процесса вследствие обогащения раствора кислородом. В результате объединение процессов адсорбции, каталитического окисления органического субстрата и биосорбции продуктов окисления на АУ представляется перспективным направлением в технологии очистки воды.

Цель данной работы – исследование адсорбции фульвокислот из водных нейтральных растворов на неокисленном и окисленном активном угле в присутствии и отсутствии пероксида водорода, а также оценка влияния на нее поверхностных групп АУ.

Методика эксперимента. В качестве объекта исследования были использованы торфяные фульвокислоты, полученные по методу Форсита [13].

В экспериментах использовали неокисленный косточковый активный уголь марки КАУ (далее обозначается КАУ-Н) и окисленный (далее обозначается КАУ-О). Окисление угля осуществляли пероксидом водорода в соответствии с методиками, описанными в [14–15].

АУ, которые применяли в работе, характеризовали по показателям их пористой структуры и химии поверхности. Пористую структуру углей определяли по изотермам адсорбции–десорбции азота при 77 К, измеренным при помощи Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption System ("Quantachrome Corporation"). Изотермы были использованы для расчета величин общей $S_{\text{БЭТ}}$ и внешней $S_{\text{вн}}$ площадей поверхности, общего объема пор $V_{\text{а}}$, объема микропор сорбента $V_{\text{ми}}$. Оценку адсорбционных характеристик образцов АУ при адсорбции из водных растворов фульвокислот проводили по модели Фрейндлиха, используя подходы, приведенные в [16–17]. Оценку изменения свободной энергии адсорбции осуществляли по методу "условного компонента" [18] и по модели Лэнгмюра.

Катионную и анионную статические обменные емкости (СОЕ), а также количество поверхностных групп АУ определяли, используя метод титрования по Бему без выявления карбонильных групп [19].

В табл. 1 приведены характеристики образцов углей, использованных в настоящей работе.

Таблица 1. Характеристики исходного и окисленного активных углей

Показатель	КАУ-Н	КАУ-О
$S_{\text{БЭТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$	1036,4	1018,2
$S_{\text{вн}}, \text{ м}^2/\text{г}$	638,1	144,1
$V_{\text{а}}, \text{ см}^3/\text{г}$	0,51	0,52
$V_{\text{ми}}, \text{ см}^3/\text{г}$	0,17	0,37
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:		
карбоксильные	0,10	0,55
лактонные	0	0,10
фенольные	0,05	0,20

Величина рН исследуемых растворов ФК составляла ~ 6–7. Изотермы адсорбции на всех образцах АУ измеряли путем варьирования concentra-

ции фульвокислот в растворе при постоянной навеске АУ 0,1 г без пероксида водорода и в его присутствии (5 и 10 мг/дм³). Растворы фульвокислот готовили на водопроводной воде, имеющей следующие показатели:

Мутность (по каолину), мг/дм ³	0,04 – 0,49
Цветность, град.....	3 – 20
рН.....	6,5 – 7,6
Перманганатная окисляемость, мгО/дм ³	3,0 – 5,0
Аммиак (по азоту), мг/дм ³	0,05 – 0,39
Жесткость, мг-экв/дм ³	3,3 – 6,2
Железо (общее), мг/дм ³	0,05 – 0,3
Алюминий, мг/дм ³	0,17
Марганец, мг/дм ³	0,01 – 0,02
ООУ, мгС/дм ³	6,4 – 8,0
Хлороформ, мг/дм ³	0,020 – 0,028
Трихлорэтилен, мг/дм ³	0,013 – 0,024
Четыреххлористый углерод, мг/дм ³	< 0,001

ООУ определяли методом каталитического сжигания при 800°С на приборе Shimadzu TOC-V CSN. Концентрацию пероксида водорода находили фотометрически с сульфатом титанила [20].

Результаты и их обсуждение. В первой серии опытов были изучены изотермы адсорбции ФК из водных нейтральных растворов на КАУ-Н и КАУ-О без пероксида водорода и в его присутствии. Измеренные изотермы представлены на рис. 1.

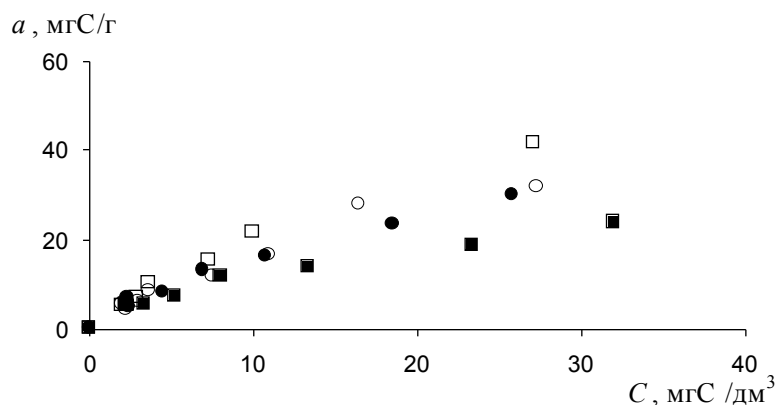


Рис 1. Изотермы адсорбции фульвокислот из водных нейтральных растворов на активных углях: КАУ-Н (■), КАУ-Н+Н₂О₂ (□), КАУ-О (●), КАУ-О + Н₂О₂ (○)

Данные, полученные при обработке результатов согласно модели Лэнгмюра, приведены в табл. 2.

Таблица 2. Влияние окисления поверхности активного угля на изменение предельной величины удельной адсорбции и свободной энергии адсорбции фульвокислот на активном угле (водопроводная вода, рН 6,8)

Система	a_{∞} , мг С/г	R^2	$-\Delta G_a^0$, кДж/моль	R^2
КАУ-Н + ФК	53,8	0,94	20,5	0,95
КАУ-О + ФК	105,3	0,99	20,5	0,99
КАУ-Н + ФК + H ₂ O ₂	73,0	0,97	20,8	0,95
КАУ-О + ФК + H ₂ O ₂	82,0	0,96	20,6	0,99

Как видно из табл. 2, при замене неокисленного угля на окисленный степень адсорбции, рассчитанная по модели Лэнгмюра, возрастет на ~ 48,9%. Это, вероятно, обусловлено тем, что на КАУ-О, помимо дисперсионного взаимодействия адсорбат–адсорбент, возможно проявление и иных механизмов взаимодействия (в том числе, электростатических) – образование донорно-акцепторных комплексов, водородных связей и др. [21–24]. Однако такое возрастание не приводит к изменению свободной энергии адсорбции. Это связано, возможно, с тем, что величину ΔG_a^0 оценивают по начальному участку изотермы адсорбции при стандартных условиях бесконечного разбавления. В случае КАУ-Н преобладающим является дисперсионное взаимодействие с активными центрами на поверхности, а на КАУ-О в первую очередь заполняются центры с более высокой энергией взаимодействия, а именно полярные группы. Однако количественное соотношение активных центров на поверхности обоих типов углей различается незначительно, что приводит к одинаковым значениям ΔG_a^0 . В области предельного насыщения адсорбционного слоя эта разница намного ощутимее, что подтверждают данные табл. 1. В пользу такого предположения свидетельствуют и данные табл. 3, в которой приведены константы уравнения Фрейндлиха для рассматриваемых систем.

Известно, что константа K_F относится к адсорбционной способности АУ, а $1/n$ – эмпирический параметр, характеризующий энергетическую неоднородность адсорбционных центров [25].

Таблица 3. Влияние окисления поверхности активного угля на изменение констант равновесной адсорбции фульвокислот на активных углях, определенных по модели Фрейндлиха

Система	K_F	$1/n$
КАУ-Н + ФК	3,0	0,33
КАУ-О + ФК	3,2	0,44
КАУ-Н + ФК + H_2O_2	3,8	0,89
КАУ-О + ФК + H_2O_2	3,0	0,58

В табл. 2 и 3 также приведены сведения о влиянии окисления поверхности АУ на адсорбционные характеристики ФК при введении в систему пероксида водорода. Показано, что введение последнего повышает величину предельной удельной адсорбции ФК на КАУ-Н на $\sim 26\%$. На КАУ-О величина a_∞ повышается по сравнению с КАУ-Н, но уменьшается по сравнению с КАУ-О без пероксида водорода.

Это несколько противоречит данным, представленным в работах [9–10], в которых показано, что окисление АУ снижает каталитическую активность разложения пероксида водорода, но стимулирует увеличение каталитической активности по отношению к растворенному органическому соединению в системе [8]. Причины наблюдаемого нами эффекта могут заключаться в следующем. При замене протонов кислотных групп АУ катионами способность ускорять разложение пероксида водорода увеличивается [26–27]. Поскольку при проведении экспериментов в качестве растворителя использовали водопроводную воду с определенным содержанием катионов, то можно было ожидать, что в результате ионного обмена протоны кислотных групп окисленного АУ будут заблокированы. Это предположение подтверждено данными эксперимента по определению степени разложения H_2O_2 в присутствии КАУ-Н и КАУ-О, приведенными на рис. 2, а также в табл. 2 и 4.

Как видно из рис. 2, скорость и степень разложения H_2O_2 в водопроводной воде на КАУ-О намного выше, чем на КАУ-Н. Переход к системе КАУ-О + ФК + H_2O_2 в водопроводной воде приводит к снижению величин K_F и $1/n$, характеризующих соответственно адсорбционную способность и энергетическую неоднородность АУ, что подтверждает изложенную гипотезу (см. табл. 3).

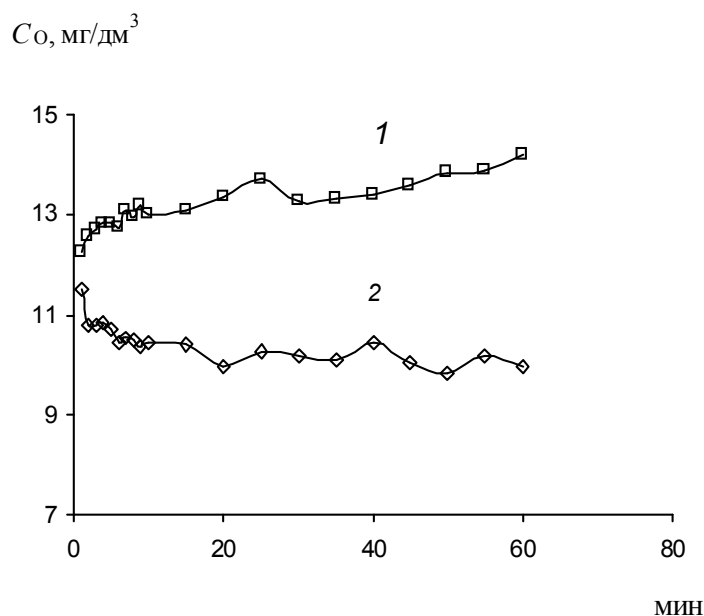


Рис. 2. Разложение пероксида водорода в присутствии КАУ-О (1) и КАУ-Н (2)

Таблица 4. Влияние окисления поверхности активного угля на изменение предельной величины удельной адсорбции и свободной энергии адсорбции фульвокислот на активных углях (дистиллированная вода)

Система	a_{∞} , мг С/г	R^2	$-\Delta G_a^0$, кДж/моль	R^2
КАУ-Н + ФК	105,3	0,92	20,0	0,99
КАУ-О + ФК	100,0	0,93	18,96	0,96
КАУ-Н + ФК + H ₂ O ₂	112,4	0,99	20,2	0,96
КАУ-О + ФК + H ₂ O ₂	116,3	0,99	20,9	0,97

Данные табл. 4 свидетельствуют о том, что замена водопроводной воды дистиллированной приводит к усилению эффекта каталитического окисления ФК, что также свидетельствует об отсутствии блокирования протоногенных групп поверхности АУ катионами, присутствующими в водопроводной воде. Особенно четко этот эффект заметен на КАУ-О, где повышение a_{∞} составляет 14,0 против 6,3% на КАУ-Н.

Выводы. Повышение степени адсорбции ФК на КАУ-О (по сравнению с КАУ-Н) на ~49% вызвано проявлением, помимо дисперсионного взаимодействия адсорбат–адсорбент, иных механизмов взаимодействия – электростатического притяжения-отталкивания, образования ковалентных и водородных связей с функциональными поверхностными группами АУ и др.

Введение пероксида водорода повышает величину предельной удельной адсорбции ФК на КАУ-Н на ~ 26%. Иная картина наблюдается при введении пероксида водорода в систему с КАУ-О: величина a_{∞} уменьшается по сравнению с КАУ-О без пероксида водорода на ~ 22%.

Резюме. Досліджено адсорбцію торф'яних фульвокислот з водних нейтральних розчинів на неокисненому та окисненому активному вугіллі КАУ без пероксиду водню та за його наявності. Оцінено вплив поверхневих груп АВ на рівноважну адсорбцію ФК із водних розчинів. Показано, що при заміні неокисненого вугілля на окиснене ступінь адсорбції ФК зростає на ~ 49%.

T.V. Poliakova, N.A. Klymenko, L.A. Savchyna

THE EFFECT OF ACTIVE CARBON OXIDATION ON THE FULVIC ACIDS ADSORPTION FROM WATER SOLUTIONS

Summary

The adsorption of peat fulvic acids (FA) from water solution was investigated on the oxidized and unoxidized activated carbon (AC) with and without of hydrogen peroxide. The influence of AC surface groups on FA equilibrium adsorption from water solution was estimated. It is shown that the efficiency of FA adsorption is increasing on ~ 49% under change of unoxidized AC on the oxidized one.

1. *Li L., Quinlivan P.A., Knappe D.R.U. // Carbon. – 2002. – 40. – P. 2085 –2100.*
2. *Kaneko Y., Ebie V., Ogino K. // Colloid Surface. – 1998. – 36. – P. 211–222.*
3. *Considine R., Denoyel R., Pendleton P. et al. // Colloid Surface, A. – 2001. – 179. – P. 271 –280.*
4. *Strelko Jr. V., Malik D.J., Streat M. // Carbon. – 2002. – 40. – P. 95 – 104.*
5. *Jianwei Ju, Win Yang, Tsair-Fuh Lin et al. // Separ. and Purif. Technol. – 2007. – 56. – P. 363 – 370.*
6. *Ставицкая С.С., Стрелко В.В. // Теор. и эксперим. химия. – 1995. – 31, №2. – С. 76 – 80.*

7. Ставицкая С.С., Тарковская И.А., Завьялова А.Н. // Укр. хим. журн. – 1984. – **50**, №1. – С. 32 – 36.
8. Hsu-Hui Huang, Ming-Chun Lu, Jong-Nan Chen et al. // Chemosphere. – 2003. – **51**. – P. 935 – 943.
9. Стрелко В.В., Ставицкая С.С., Цыба Н.Н. и др. // Журн. прикл. химии. – 2007. – **80**, №3. – С. 391 – 398.
10. Oliveira C.A., Silva C.N., Yoshida M. I. et al. // Carbon. – 2004. – **42**. – P. 2279 – 2284.
11. Barton S.S., Evans M.I.B., Halliop E., McDonald I.A.F. // Environ. Sci. and Technol. – 1997. – **35**. – P. 1361 – 1366.
12. Guoxian Ju, Shanxian Lu, Hui Chen et al. // Carbon. – 2005. – **43**. – P. 2285 – 2294.
13. Александрова Л.Н. Органическое вещество почвы и процессы его трансформации. – Л.: Наука, 1980. – 288 с.
14. Menender J.A., Phillips I., Xia B., Radovic L.R. // Langmuir. – 1996. – **12**. – P. 4404 – 4410.
15. Клименко Н.А., Савчина Л.А., Козятник И.П. и др. // Химия и технология воды. – 2008. – **30**, №6. – С. 603 – 614.
16. Smith E.H. // Water Res. – 1994. – **28**. – P.1693 – 1702.
17. Smith E.H., Weber W.I. // Water, Air, Soil Pollut. – 1990. – **53**. – P.279 – 295.
18. Когановский А.М., Клименко Н.А., Левченко Т.М., Рода И.Г. Адсорбция органических веществ из воды. – Л.: Химия, 1990. – 256 с.
19. Тарковская И.А. Окисленные угли. – Киев: Наук. думка, 1981. – 200 с.
20. Марченко З. Фотометрическое определение элементов. – М.: Мир, 1971. – 200 с.
21. Mattson J.S., Mark H.B., Malbin M.D. et al. // J. Colloid Interface Sci. – 1969. – **31**. – P. 116 – 124.
22. Salame I.I., Badosz T.J. // Ibid. – 2003. – **264**. – P. 307 – 319.
23. Vidic R.D., Suidan M.T., Brenner R.C. // Environ. Sci. and Technol. – 1993. – **27**. – P. 2079 – 2092.
24. Alvarez P.M., Garcia-Araya J.F., Beltran F.J. et al. // J. Colloid Interface Sci. – 2005. – **283**. – P. 503 – 512.
25. Fierro V., Tarne-Fernandez X., Montane D., Celzard A. // Microporous and Mesoporous Materials. – 2008. – **3**. – P. 276 – 284.
26. Стражеско Д.Н. Адсорбция и адсорбенты: Республ. межведом. сб. – Киев: Наук. думка, 1976. – Вып. 4. – С. 3 – 13.
27. Тарковская И.А., Ставицкая С.С., Стрелко В.В. // Укр. хим. журн. – 1983. – **49**, №1. – С. 16 – 20.

Ин-т коллоид. химии и химии воды
им. А.В. Думанского НАН Украины,
г. Киев

Поступила 25.06.2010