

theoretically calculated constants for some stages was used. We use the Izmaylov's acid ionization scheme with conversion stage of contact ion pair to solvate separated ion pair (CIP to SSIP). Dissociation of SSIP to ions also was took into account.

1. Шварц М. Ионы и ионные пары в органической химии. -М.: Мир, 1975. -Т. 1.
2. Измайлов Н.А. Электрохимия растворов. -М.: Химия, 1976.
3. Булавин В.І., В'юнник І.М., Берегова Н.П. // Вісн. Львівськ. ун-ту. Сер. хім. -2002. -Вип. 42. -Ч. 1. -С. 52—55.
4. Булавин В.І., В'юнник І.Н., Берегова Н.П. // Вопросы химии и хим. технол. -1999. -№ 1. -С. 59—61.
5. Булавин В.І., В'юнник І.Н., Берегова Н.П., Гуцин О.Э. // Информ. технологии: наука, техника, техно-

логия, образование, здоровье: Сб. научн. тр. ХГПУ. -Вып. 6. -Ч. 3. -С. 16—20. -Харьков: Харьк. гос. политехн. ун-т., 1998.

6. Булавин В.І. // Журн. общ. химии. -1999. -69, вып. 12. -С. 1962—1965.
7. Fuoss R.M. // J. Amer. Chem. Soc. -1958. -8, № 19. -P. 5059—5061.
8. Булавин В.І. // Вестн. Харьк. гос. политехн. ун-та: Сб. научн. тр. -Вып. 26. -С. 37—44. -Харьков: Харьк. гос. политехн. ун-т., 1999.
9. Дуров В.А., Усачева Т.М. // Журн. физ. химии. -1982. -56. -Вып. 3. -С. 648—652.
10. Ганиев Ю.А. // Теплофизические свойства жидкостей. -М.: Наука, 1970. -С. 95—98.
11. Ligon A.P. // J. Phys. Chem. -2000. -104. -P. 8739—8743.
12. В'юнник І.М., Галушков П.Я. // Вісн. Харк. ун-ту. -1973. -№ 97. Хімія. -С. 27—33.

Национальный технический университет "Харьковский политехнический институт"

Поступила 26.05.2004

УДК 543.183:543.42

Б.М. Кац, А.Н. Пурич, Л.М. Солдаткина

АДСОРБЦИЯ КРАСИТЕЛЕЙ И ПАВ НА АКТИВНОМ УГЛЕ ФИЛЬТРАСОРБ 300

Для адсорбционного выделения красителей прямого алого и прямого бордо, а также катионного ПАВ бромида гексадецилпиридиния впервые использован активный уголь марки Филтрасорб 300. Определено время наступления адсорбционного равновесия исследованных адсорбтивов. Изучены и проанализированы изотермы адсорбции, найдены константы адсорбционного равновесия. Проведен термодинамический анализ процесса адсорбции прямых красителей и катионного ПАВ.

Для глубокой очистки сточных вод текстильной промышленности, загрязненных такими органическими веществами, как синтетические красители и поверхностно-активные вещества (ПАВ), все чаще применяют адсорбционную технологию с использованием природных минеральных адсорбентов [1] либо активных углей [2]. Наиболее эффективными адсорбентами для извлечения органических веществ из водных растворов считают активные угли, поскольку величина дисперсионных сил взаимодействия органических молекул с поверхностными атомами активных углей намного превышает величину дисперсионных сил взаимодействия молекул воды с минеральной поверхностью [3].

При выборе конкретной марки активного угля для выделения веществ, способных к ассоциации, необходимо учитывать размер пор таким образом, чтобы его внутренняя поверх-

ность была доступна для диффузии как больших ионов красителей и ПАВ, так и для их ионных ассоциатов. Выпускаемые промышленностью активные угли, как правило, микропористые [4], поэтому их удельная поверхность при адсорбции красителей и ПАВ используется незначительно, в связи с чем в адсорбционной технологии предпочтительнее использовать мезопористые активные угли [5].

Перспективным в этом плане является активный уголь марки Филтрасорб 300, который производится из специально отобранных марок каменного угля. Несомненными достоинствами этого угля являются развитая микро- и мезопористая структура, а также высокая сопротивляемость износу при неоднократной реактивации, гидравлической транспортировке, обратной промывке и механической обработке, благодаря чему уголь марки Филтрасорб 300

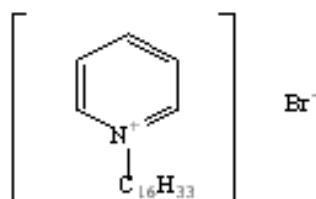
© Б.М. Кац, А.Н. Пурич, Л.М. Солдаткина, 2005

широко используют на практике для очистки питьевой воды и промышленных сточных вод от органических веществ [6]. В то же время в литературе отсутствуют сведения об эффективности применения указанного сорбента для извлечения из водных растворов прямых красителей и катионных ПАВ, которые зачастую совместно присутствуют в сточных водах некоторых текстильных предприятий.

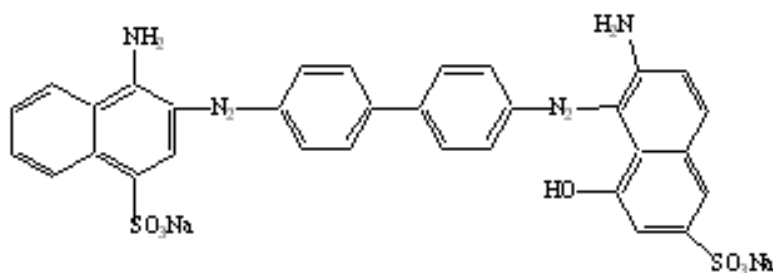
В данной работе изучены основные закономерности адсорбции на активном угле Филтрасорб 300 красителей прямого бордо и прямого алого, а также катионного ПАВ бромид гексадецилпиридиния (БГДП) из их водно-солевых растворов. Выбор в качестве адсорбтивов указанных прямых красителей и катионного ПАВ обусловлен тем, что они являются типичными загрязнителями сточных вод текстильных предприятий.

Адсорбентом служил образец активированного угля марки Филтрасорб 300 производства фирмы Chemviron Carbon, основные характеристики которого приведены в табл. 1.

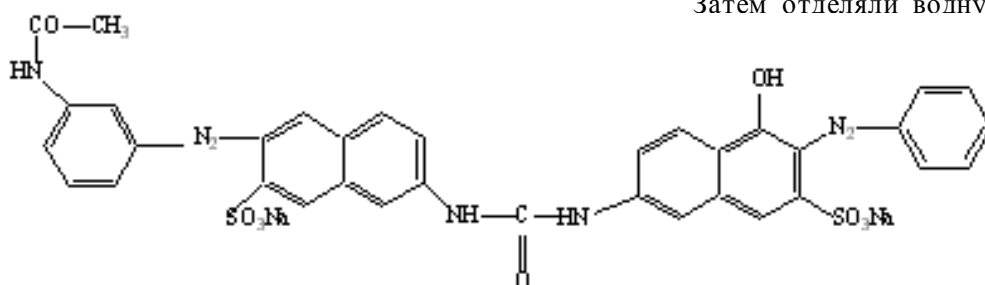
В работе использовали следующие водно-солевые растворы: бромид гексадецилпиридиния



прямого бордо



и прямого алого



Т а б л и ц а 1

Основные характеристики исследованного образца активного угля марки Филтрасорб 300

Характеристики	Численные значения
Удельная поверхность по азоту, м ² /г	1032
Йодное число	968
Число метиленового голубого	245
Гранулометрический состав по стандартам США:	
> 8 меш (2.36 мм), %	14
< 30 меш (600 мк)	4
Эффективный размер, мм	0.92
Прочность на истирание, %	78
Коэффициент однородности	1.8
Объем пор, см ³ /г:	
микро- 0.39, мезо- 0.12, макро- 0.40	
бензол 0.42, вода 0.55, ртуть 0.53	

В качестве неорганической соли, способствующей ассоциации адсорбтивов, выбрали хлорид натрия. рН исследуемых растворов красителей и ПАВ поддерживалось равным 6.

Методика проведения исследований по адсорбции прямых красителей и катионного ПАВ на активном угле Филтрасорб 300 состояла в следующем. В стеклянных колбах емкостью 250 см³, содержащих 100 см³ водных растворов прямых красителей или катионного ПАВ различной концентрации, растворяли 585 мг хлорида натрия и затем добавляли 200 мг активного угля. Колбы закрывали притертыми стеклянными пробками и встряхивали до наступления адсорбционного равновесия в термостате при определенной температуре в интервале от 298 до 338 К. Затем отделяли водную фазу от

адсорбента декантированием и анализировали на содержание в водной фазе адсорбтивов. Концентрацию адсорбтивов определяли спектрофотокolorиметрически.

Для установления оптимальных условий выделения прямых красителей и катионного ПАВ необходимо знать время наступления адсорбционного равновесия. Проведенные исследования показали, что для выбранных органических веществ время достижения адсорбционного равновесия зависит от их природы. Для 0.01 %-х водно-солевых растворов в случае прямого алого адсорбционное равновесие наступает в течение 40 мин, бромида гексадецилпиридиния — 50, прямого бордо — 60 мин.

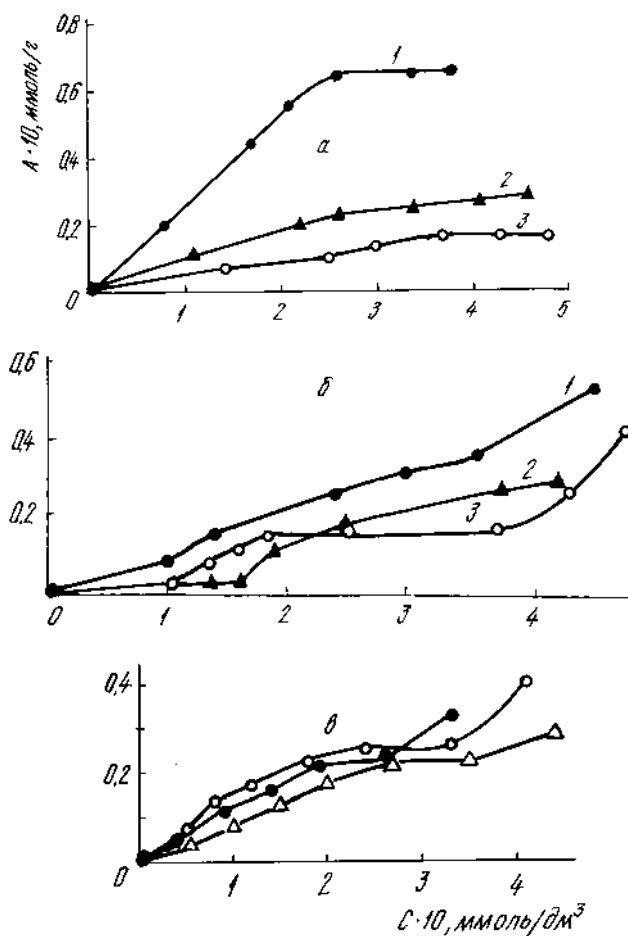
Изотермы адсорбции бромида гексадецилпиридиния на активном угле Фильтрасорб 300 имеют вид типичных изотерм L-типа (рисунок, а), а изотермы адсорбции красителей прямого бордо и прямого алого более сложные, и их можно отнести к S-типу (рисунок, б, в) по классификации Джайлса [7].

Влияние температуры на адсорбцию ПАВ на активных углях изучено недостаточно, и в литературе по этому вопросу имеются лишь некоторые сведения для неионогенных ПАВ [7]. Сведения о влиянии температуры на адсорбцию катионных ПАВ и прямых красителей на активных углях в литературе отсутствуют.

Проведенные нами исследования показали, что повышение температуры растворов бромида гексадецилпиридиния в интервале от 298 до 338 К приводит к резкому уменьшению его адсорбции на активном угле Фильтрасорб 300 (рисунок, а). Наблюдаемая закономерность, по-видимому, обусловлена тем, что растворимость бромида гексадецилпиридиния с увеличением температуры резко увеличивается.

При адсорбции прямого бордо на активном угле Фильтрасорб 300 адсорбция красителя при температуре 298 К меньше, чем при температуре 338 К (рисунок, б). Изотермы адсорбции прямого алого на активном угле Фильтрасорб 300 при разных температурах расположены близко друг к другу (рисунок, в), что свидетельствует о незначительном влиянии температуры на величину адсорбции.

Различное влияние температуры на адсорбцию исследованных красителей, по-видимому, связано с тем, что прямые красители в водно-солевых растворах могут находиться как в виде ионов, так и в виде ионных ассоциатов (последние представляют собой "рой ионов"),



Изотермы адсорбции БГДП (а); прямого бордо (б); прямого алого (в) в 0.1 М растворе хлорида натрия на активном угле Фильтрасорб 300 при различных температурах: 1 — 298; 2 — 318; 3 — 338 К.

сильно гидратированных за счет наличия в их структуре гидрофильных групп $-\text{NH}_2$, $-\text{NH}$, $-\text{C}=\text{O}$, $-\text{SO}_3$. Повышение температуры приводит к увеличению доли ионов красителей, чем, на наш взгляд, и обусловлено возрастание адсорбции прямого бордо при изменении температуры от 298 до 338 К. Сравнение химического строения молекул прямого бордо и прямого алого показывает, что молекула прямого бордо содержит меньше групп, способных к образованию водородной связи, чем молекула прямого алого. Следовательно, у прямого алого образующаяся гидратная оболочка больше, и этот краситель ассоциирует труднее, чем прямой бордо.

Анализ изотерм адсорбции прямых красителей и бромида гексадецилпиридиния на ак-

тивном угле Филтрасорб 300 (рисунок), которые на начальном участке можно описать с помощью уравнения изотермы адсорбции Ленгмюра, позволил определить значения констант этого уравнения β и A_∞ для всех исследованных адсорбтивов.

Константу адсорбционного равновесия K находили аналогично [9]. Значение площади (s_0), занимаемой молекулой воды, принимали равным 0.0959 нм^2 . Значения площади ассоциатов красителей и катионного ПАВ (s) рассчитывали по уравнению

$$s = \frac{s_{\text{уд}}}{A_\infty \cdot N_A},$$

где $s_{\text{уд}}$ — удельная поверхность адсорбента Филтрасорб 300 ($1032 \text{ м}^2/\text{г}$), а N_A — число Авогадро.

Термодинамические функции ΔG , ΔH , ΔS рассчитывали с помощью уравнений, приведенных ранее [10]. Перечисленные выше термодинамические функции имеют важное практическое значение в связи с тем, что, например, величина ΔG может быть использована как надежный критерий оценки эффективности адсорбента для выделения органических веществ.

В табл. 2 приведены значения констант β , K и s , а также величины ΔG , ΔH и ΔS при адсорбции прямых красителей и катионного ПАВ на активном угле Филтрасорб 300. Из при-

веденных в табл. 2 данных видно, что величина $-\Delta G$, характеризующая энергию адсорбционного взаимодействия исследуемых адсорбатов с активным углем Филтрасорб 300, составляет (13.95 — 16.92) кДж/моль. Полученные результаты указывают на то, что возможно выделение прямых красителей и бромид гексадецилпиридиния из водно-солевых растворов, однако адсорбционный процесс не является высоко эффективным, поскольку для исследованных систем величина $-\Delta G < 20$ кДж/моль.

Значение ΔH при адсорбции прямых красителей положительно (процесс эндотермический) и принимает небольшие значения, а для катионного ПАВ отрицательно (процесс экзотермический) и характеризуется большой величиной. Значения ΔS при адсорбции прямых красителей имеют положительный знак и невелики (54 — 69 Дж/моль·К), что свидетельствует об ориентирующем действии поверхности адсорбента на упорядоченность структуры ассоциатов прямых красителей. Значения ΔS при адсорбции бромид гексадецилпиридиния невелики (73 — 77 Дж/моль·К) и имеют отрицательный знак, что, по-видимому, связано с разрушением параллельной ориентации катионного ПАВ на поверхности активного угля.

Таким образом, показано, что при адсорбции красителей прямого бордо и прямого алого, а также катионного ПАВ бромид гексадецилпиридиния на активном угле Филтрасорб 300 время наступления адсорбционного равновесия зависит от природы адсорбтивов. Установлено различное влияние температуры на адсорбцию прямых красителей и катионного ПАВ. Термодинамически проанализирован процесс адсорбции прямого бордо, прямого алого и бромид гексадецилпиридиния из их водно-солевых растворов на активном угле Филтрасорб 300.

РЕЗЮМЕ. Для адсорбційного виділення барвників прямого червоного та прямого бордо, а також катіонної ПАВ броміду гексадецилпіридинію вперше використано активне вугілля марки Фільтрасорб 300. Визначено час досягнення адсорбційної рівноваги досліджених адсорбтивів. Вивчені та проаналізовані ізотерми адсорбції, розраховані константи адсорбційної рівноваги. Проведено термодинамічний аналіз процесу адсорбції прямих барвників та катіонної ПАВ.

Т а б л и ц а 2

Термодинамические параметры процесса адсорбции прямых красителей и катионного ПАВ на активном угле Филтрасорб 300

Адсорб- тив	T, К	β	K	$s, \text{ нм}^2$	$-\Delta G$	ΔH	$\Delta S,$ Дж/(моль·К)
		л/моль			кДж/моль		
Прямой алый	298	1260	279	24	13.95	6.61	69
	318	1260	279	24	14.89	6.61	68
	338	1000	313	17	16.15	6.61	67
Прямой бордо	298	1700	348	26	14.50	1.85	55
	318	1111	348	17	15.47	1.85	54
	338	622	368	9	16.60	1.85	54
БГДП	298	2439	927	14	16.93	-38.80	73
	318	421	224	10	14.31	-38.80	77
	338	196	149	7	14.06	-38.80	73

SUMMARY. For the first time the active carbon Filtrasorb 300 type was used for Direct Vermilion and Direct Claret dyes as well as for the cationic surfactant hexadecylpyridinium bromide adsorption removal. The time of adsorption equilibrium ascertainment for the studied adsorbates was stated. The adsorption isotherms were studied and analyzed, the adsorption equilibrium constants were found. The thermodynamic analysis adsorption process of the direct dyes and the cationic surfactant was made.

1. *Тарасевич Ю.И.* Природные сорбенты в процессах очистки воды. -Киев: Наук. думка, 1981.
2. *Когановский А.М.* Адсорбция и ионный обмен в процессах водоподготовки и очистки сточных вод. -Киев: Наук. думка, 1983.

3. *Кельцев Н.В.* Основы адсорбционной техники. -М.: Химия, 1984.
4. *Тимофеева С.С.* // Химия и технол. воды. -1991. -13, № 6. -С. 555—570.
5. *Лазарева Л.П., Лисицкая И.Г., Ватрогова Л.М., Горчакова Н.К.* // Там же. -1991. -13, № 11. -С. 1029—1032.
6. *Кац Б.М., Длубовский Р.М., Иоргов А.И.* // Вода и водоочистные технологии. -2002. -№ 1. -С. 37—45.
7. *Giles C.H., Smith D., Silva A.P., Easton I.A.* // J. Colloid and Interface Science. -1974. -47, № 3. -P. 766—778.
8. *Чобану М.М., Ропот В.М., Цымбалюк Н.И.* // Химия и технол. воды. -1989. -11, № 6. -С. 508—510.
9. *Скрылев Л.Д., Стрельцова Е.А.* // Коллоид. журн. -1980. -42, № 3. -С. 594—597.
10. *Soldatkina L.M., Purich A.N., Menchuk V.V.* // Adsorption Science and Technol. -2001. -19, № 4. -P. 267—272.

Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова

Поступила 25.11.2003

УДК 504.3.054 : 544.723.23 : 544.772 : 547-302:

М.С. Базилевская, В.И. Богилло

АДСОРБЦИЯ ГАЛОГЕНАЛКАНОВ НА ПОВЕРХНОСТИ МОДЕЛЬНЫХ АТМОСФЕРНЫХ ТВЕРДЫХ АЭРОЗОЛЕЙ *

Методом обращенной газовой хроматографии при конечных концентрациях изучена адсорбция Cl-, Br- и I-замещенных алканов на поверхности силикагеля, углеродной сажи (карбонак) и карбонизованного силикагеля (карбосил), как моделей атмосферных минеральных и углеродсодержащих аэрозолей. Для описания экспериментальных изотерм предложен подход, основанный на локальном уравнении Лэнгмюра и прямоугольном распределении поверхности по энергиям адсорбции. Средние значения и дисперсии этих распределений сопоставлены с поляризуемостью сорбатов, их кислотно-основными характеристиками в шкале Абрахамса; показано влияние поляризуемости и кислотности центров поверхности модельных аэрозолей на эти адсорбционные характеристики.

Одними из наиболее важных органических примесей в атмосфере Земли являются легколетучие галогеналканы из природных и антропогенных источников [1, 2]. Фотолиз Cl- и Br-замещенных алканов в стратосфере вызывает каталитическое разрушение озонового слоя, тогда как в нижних слоях атмосферы их уровень контролирует содержание тропосферного озона над океанами, а фотолиз I-замещенных алканов приводит к образованию ядер конденсации облаков над океанами. Все эти соединения токсичны, а некоторые из них проявляют канцерогенные свойства. Перенос летучих примесей в атмосфере происходит как путем диффу-

зии, так и по адвекционному механизму, т.е. на поверхности твердых и жидких аэрозолей. Кроме того, стойкость этих примесей в атмосфере и характеристическое расстояние их переноса зависят от их сорбционных характеристик по отношению к поверхностям раздела фаз в окружающей среде [3]. Соотношения механизмов переноса и стока определяются коэффициентами распределения примесей между этими поверхностями и воздухом (K_p). Поэтому актуальной задачей гетерогенной химии окружающей среды является оценка этих коэффициентов и установление их зависимости от физико-химических характеристик примесей,

* Работа выполнена при поддержке Национального научного фонда США и Научно-технологического центра в Украине.

© М.С. Базилевская, В.И. Богилло, 2005