

СОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ОКИСНЕНОГО І НЕОКИСНЕНОГО АКТИВОВАНОГО ВУГІЛЛЯ

Горбань Д. А. ДХ-11-22

*Науковий керівник: д.х.н., проф. каф. ХХТ Хоботова Е.Б.
Харківський національний автомобільно-дорожній університет*

Схеми очищення повинні забезпечувати використання очищених стічних вод в технологічних процесах і мінімальне їх скидання. Для глибокого очищення стічних вод застосовують адсорбційні процеси. В якості адсорбентів використовують активоване вугілля, силікагель, цеоліти, а також відходи виробництва.

Залежно від видів модифікації текстури та структури поверхні активованого вугілля змінюються його адсорбційні характеристики щодо сорбатів неорганічної та органічної природи. Поверхневі властивості активованого вугілля варіюють за певних режимів окисної обробки. Запропоновано [1] модифікувати поверхню вугілля концентрованою сульфатною кислотою, після чого його можна ефективно використовувати у технологіях очищення стічних вод. Показано [2], що такі фізико-хімічні характеристики активованого вугілля як гранулометричний склад та гідрофільність змінюються при УЗ опроміненні, що передує безпосередній активації. Авторами роботи [3] показано можливість використання окисленого вугілля у технологіях пом'якшення води. При певному попередньому просоченні активованого вугілля даний сорбент показав високу ефективність вилучення ціанід-іонів з водних розчинів [4].

Сучасними методами можна отримати вуглецеві сорбенти з відходів. Якщо температура обробки 200 °С і вище, то утворюється окислене вугілля, яке володіє селективними сорбційними властивостями по відношенню до домішок, в тому числі іонів важких металів. При цьому вугілля зв'язує до 15–25 % кисню у вигляді поверхневих оксидів кислотного характеру. Окиснення вугілля може бути проведене окисниками: нітратною кислотою, натрій гіпохлоритом, гідроген пероксидом та киснем повітря.

Окислене вугілля поглинає з розчинів катіони електролітів, причому у розчин виділяються іони водню. Іонний обмін на окисленому вугіллі можна відобразити схемою



Катіонний обмін обумовлений кислотними групами трьох типів – карбоксильними, фенольними і відносно вільними іонами Гідрогену.

Якщо через колонки з окисленим вугіллям пропускати суміш іонів з різними концентраціями, то після встановлення рівноваги частки компонентів, що поглинаються, близькі до 1. При заміщенні іонів Гідрогену декількох карбоксильних або карбоксильних і фенольних груп можуть утворитися поверхневі комплекси типу хелатів.

У практиці адсорбційні методи використовують для локального очищення стічних вод, які утворюються в окремих цехах. У технологічних схемах передбачена попередня обробка води вапном для виділення основної маси колоїдних сполук та аміаку, осадження кацій карбонату, фільтрування крізь фільтри із зернистим завантаженням. Далі йде адсорбційне очищення води та знезараження води хлором. Для адсорбційного очищення стічних вод на різних установках використовують апарати з рухомим, нерухомим або псевдорідким шаром сорбенту.

На стадії сорбції важких металів можливе використання вугілля, яке отримане соактивацією суміші низькосортного природного вугілля і різних відходів: бітумного вугілля, торф'яних мохів, деревної тирси, твердих промислових відходів. Низькотемпературна карбонізація і наступна високотемпературна соактивація суміші відходів водяним паром дозволяє отримати вугілля, адсорбційна ємність якого по відношенню до важких металів значно перевищує показники комерційного вугілля.

Об'єктом дослідження були сорбційні властивості модифікованого окисленого вугілля. В роботі використовували синтетичне азотовмісне вугілля СКН. Методика отримання його окислених форм описана у роботах [5].

Мета роботи – порівняння сорбційних властивостей окисленого і неокисленого активованого вугілля щодо іонів міді.

Методика дослідження. Сорбційні властивості окисленого вугілля визначалися по зменшенню концентрацій іонів міді(II) у розчині. Концентрації Cu(II) визначалися методом атомно-абсорбційного аналізу на спектрометрі «МГА-915». Розбавлення модельних розчинів 1:10 або 1:50.

Для характеристики ступеню окисленості вугілля використовували величину статичної обмінної ємності (СОЄ)

$$\text{СОЄ} = \frac{(C_1 - C_2) \cdot V}{m}, \text{ ммоль/л.}$$

де: C_1 і C_2 – концентрації Cu^{2+} до та після окислення вугілля, мг/дм³; V – об'єм розчину, л; m – маса вугілля, г.

Результати та їх обговорення. Для визначення механізму взаємодії Cu^{2+} -іонів з вуглецевими сорбентами попередньо була досліджена сорбція міді з водних розчинів на модельному вугіллі СКН з різною кількістю оксигенвмісних поверхневих функціональних груп (ПФГ): слабокислотних (лактонних) –COO–; сильнокислотних (карбоксильних) –COOH; фенольних –ОН. При внесенні слабоокисленого активованого вугілля (СОЄ ~ 0,2 ммоль/г) в деаерований купрумівмісний розчин концентрація Cu^{2+} в ньому швидко зменшується, на поверхні вугільних гранул спостерігається утворення металічної плівки. При взаємодії сильноокисленого активованого вугілля (СОЄ > 2,0 ммоль/г) з розчинами сульфату міді розчин світлішає. Але мідне покриття на вугіллі не утворюється. Це свідчить про те, що без доступу кисню механізми взаємодії активованого вугілля різного ступеню окиснення з катіонами міді різні: в першому випадку має місце відновна сорбція, а в другому – переважно іонний обмін. Знайдено, що для вугілля СКН з малим

вмістом кисню гранична сорбція іонів міді в деаерованому середовищі складає близько 40 мг/г, в присутності кисню вона зменшується до 6 мг/г.

В таблиці 1 представлені дані про склад протоногенних оксигенвмісних груп на поверхні активованого вугілля в залежності від ступеню його окиснення в аерованих умовах. Видно, що збільшення долі карбоксильних і фенольних груп (зростання СОЄ) призводить до збільшення сорбції Cu^{2+} .

Таблиця 1 – Взаємозв'язок між ПФГ активованого вугілля і статичною обмінною ємністю за іонами міді(II)

СОЄ, ммоль/г	–COO–, ммоль/г	–COOH, ммоль/г	–ОН, ммоль/г	Cu^{2+} , мг/г
0,2	0,0	0,0	0,2	7
0,4	0,0	0,0	0,4	17
0,5	0,0	0,0	0,5	23
1,6	0,4	0,8	0,4	28
1,9	0,4	0,8	0,7	31
2,2	0,4	0,9	0,9	36
2,5	0,4	1,0	1,1	39

Враховуючи результати взаємодії Cu^{2+} з активованим вугіллям різного ступеню окиснення в присутності і відсутності кисню та дані таблиці 1, можна зробити припущення, що механізм сорбції включає такі стадії: іонний обмін, поверхнєве комплексоутворення ПФГ, відновну сорбцію. Процес самовільного електрохімічного відновлення іонів міді термодинамічно можливий, якщо рівноважний потенціал відновлення Cu^{2+} більш позитивний, ніж потенціал поверхні вугілля: $E_{\text{M}^+/\text{M}^0} > E_{\text{AB}}$. Стандартний потенціал пари $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0$ дорівнює 0,34 В, у розбавлених розчинах він ще нижчий. Потенціал газового кисневого електроду, який встановлюється на поверхні вугілля в присутності розчиненого у воді кисню, згідно з результатами дослідження

кінетики формування безструмових потенціалів активованого вугілля у фонових розчинах, складає $E_{ст} \sim 0,770$ В. Отже, відновна сорбція міді(II) в присутності кисню повітря термодинамічно заборонена.

При взаємодії окисленого активованого вугілля з Cu^{2+} в деаерованому середовищі необхідно враховувати, що поверхня такого вугілля покрита оксигенвмісними функціональними групами. Вугілля з високим вмістом таких груп має більше значення окисно-відновного потенціалу, ніж поверхня неокисленого вугілля [5], і не може відновити іони міді до металу. Підтвердженням цього є зміна потенціалу поверхні активованого вугілля, що спостерігається, в присутності Cu^{2+} : при взаємодії з міддю величина потенціалу поверхні сильноокисленого активованого вугілля практично не змінюється (рис. 1).

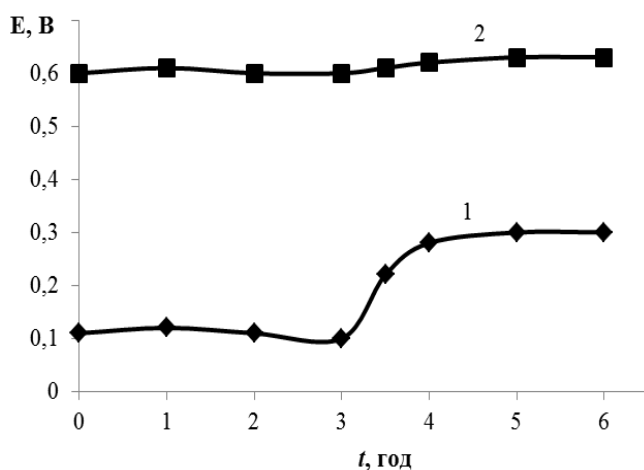
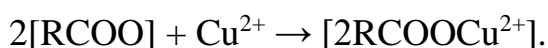


Рисунок 1 – Безструмові потенціали E , В слабо- (1) і сильно окисленого (2) вугілля СКН у деаерованому 0,1 М розчині купрум сульфату

Таким чином, стає зрозумілою здатність тільки слабоокисленого вугілля, що не володіє надлишком ПФГ, відновлювати іони міді до металічного стану в деаерованому середовищі. В аерованих розчинах мідь(II) може вилучатися на активованому вугіллі за іонообмінним механізмом із можливим утворенням комплексів з поверхневими оксигенвмісними групами [5], що являється в цьому випадку визначальним у механізмі сорбції Cu^{2+}



Висновки

Дослідження сорбції Cu^{2+} на вугіллі СКН з різною кількістю оксигенвмісних ПФГ показали, що в реальних водних розчинах, включаючи технологічні, для вилучення Cu^{2+} -іонів найбільш ефективні вуглецеві матеріали з достатньою кількістю оксигенвмісних функціональних груп. Рекомендовано використовувати додаткове окиснення вугілля з метою підвищення вмісту ПФГ і сорбційної здатності сорбенту.

Перелік посилань

1. Jiang Z., Liu Y., Sun X. Activated carbons chemically modified by concentrated H_2SO_4 for the adsorption of the pollutants from wastewater and the dibenzothiophene from fuel oils. *Langmuir*. 2003. Vol. 19(3). pp. 731–736.
2. Бордун І.М., Корецький Р.М., Пташник В.В., Садова М.М. Зміна гранулометричного складу та гідрофільності активованого вугілля після УЗ опромінення у докавітаційному режимі. *Фізична інженерія поверхні*. 2014. Т. 12, № 2. С. 246-252.
3. Войтко І.І., Денисович В.О., Кібальник Т.В., Сопрук О.А., Бондар Р.В. Окиснене вугілля як сорбент для зм'якшення води. *Поверхня*. 2021. Вип. 13(28). С. 188–196.
4. Adhoum N., Monser L. Removal of cyanide from aqueous solution using impregnated activated carbon. *Chemical Engineering and Processing*. 2002. Vol. 41. pp. 17–21.
5. Strelko V.V. Synthetic active carbons as new type of carbon sorbents. *Proc. Intern. Conf. "Carbon-90"*. Paris, 1990. pp. 16–17.