

ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ АДСОРБЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ

Л.А. Озерова, А.И. Солдатов

Углеродные материалы широко применяются при очистке окружающей среды от органических загрязнителей. Изучена возможность селективного удаления карбонильных соединений при адсорбционной очистке загрязненных вод. Рассмотрены характеристики сорбентов, оказывающие наибольшее влияние на избирательность адсорбционного процесса при очистке сточных вод от карбонильных соединений. Показана возможность модификации углеродных материалов для придания им необходимых свойств.

Ключевые слова: углеродные адсорбенты, функциональные группы, селективность, адсорбция, модификация поверхности.

Введение

В настоящее время сточные воды промышленных предприятий в значительной степени загрязнены разнообразными химическими веществами. Достаточно распространенным классом химических соединений, встречающимся в сточных водах лесохимической промышленности, предприятий по производству синтетических моющих средств, является класс карбонильных соединений. Карбонильные соединения широко применяются в медицинской, химической и лесной промышленности. Альдегиды и кетоны попадают в сточные воды при авариях на предприятиях по производству химических материалов – синтетических жирных кислот, строительных материалов, например, линолеума, пенопласта.

Карбонильные соединения оказывают токсическое действие на живые организмы, изменяя проницаемость клеточных мембран и ингибируя метаболизм. Многие альдегиды, как представители этого класса соединений проявляют фунгицидные свойства уже при малых концентрациях [1].

В настоящее время известны лишь комплексные методы удаления карбонильных соединений из стоков. Так, альдегиды извлекают из водных и водно-спиртовых растворов при помощи бентонитовых глин. Но эффективность таких процессов невысока и альдегиды удаляются только в смеси с фенолами и сложными эфирами. Широко используется биологическая очистка бытовых сточных вод от карбонильных соединений, но биоокисление протекает с достаточной скоростью только при температуре порядка 20 °С, необходимо постоянное перемешивание и поддержание определенного значения рН. Для очистки сточных вод от кетонов используют ректификационные колонны, эффективность работы которых составляет около 60 %. Кроме того, ни один из перечисленных методов не обладает достаточной селективностью.

Хорошим способом очистки является адсорбция с использованием наиболее эффективных углеродных сорбентов. Эффективность сорбентов зависит от преобладающего вида пор и структуры углеродной поверхности (в частности от наличия на ней определенных функциональных групп). Но в настоящее время использование углеродных сорбентов для адсорбционной очистки сточных вод не получило широкого распространения.

Целью настоящей работы являлся поиск способа регулирования адсорбционной активности используемых углеродных сорбентов по отношению к кетонам и альдегидам, а также их смесям.

Экспериментальная часть

В работе использовались семь видов углеродных сорбентов, отличающиеся природой, способом и степенью активации: природный бурый уголь (БУ); ионообменная смола КУ-1; природные материалы, прошедшие минимальную термическую или химическую обработку – сульфуголь (СУ), древесный уголь (ДрУ); промышленные активные угли различных марок и направлений использования – АУ, ОУ-А, АГ-2. Исследуемые пробы готовились путем виброизмельчения.

Физическая химия

Изучение свойств поверхности материалов проводилось с использованием ряда стандартных методик. Структура поверхности оценивалась по следующим показателям: содержание кислотных и карбонильных групп, восстанавливающая способность, pH водной вытяжки, удельная поверхность [2–4]. Содержание кислотных групп оценивалось путем титрования остаточной щелочи при обработке углеродного материала спиртовым раствором NaOH. Содержание карбонильных групп оценивалось по количеству соляной кислоты, выделившейся после взаимодействия раствора солянокислого гидросиламина с углеродным материалом. Восстанавливающая способность углеродной поверхности оценивалась по изменению концентрации йода в спиртовом растворе после контакта с углеродным материалом. Показатель pH водной вытяжки оценивался после выдерживания углеродного материала в дистиллированной воде в течение 1 часа. Удельная поверхность углеродных материалов определялась методом газопроницаемости на основе принципов Козени и Кармана на приборе ПСХ-10а.

Для изучения влияния химической структуры углеродной поверхности на селективность адсорбционного процесса по отношению к карбонильным соединениям было проведено исследование адсорбции альдегидов и кетонов на углеродных сорбентах различной природы и способа формирования. Адсорбция проводилась из изопропилового спирта в стационарных условиях при комнатной температуре. По истечении часа измеряли количество карбонильных соединений, которое адсорбировалось на поверхности соответствующего материала, по разности исходной и конечной концентрации адсорбируемого компонента. Концентрация определялась с использованием методов газовой и жидкостной хроматографии.

Для изменения содержания на поверхности карбонильных и кислотных групп в работе использовались шесть методов модификации – обработка хлористым бензоилом, раствором соли трехвалентного железа, раствором негашеной извести в уксусной кислоте, перекисью водорода, диоксидом марганца в серной кислоте и хромовой кислотой [5, 6]. Обработку проводили в течение часа при комнатной температуре. Для увеличения на поверхности количества карбоксильных групп использовался метод на основе реакции Кольбе–Шмитта [7].

Для характеристики свойств поверхности модифицированных материалов была изучена адсорбционная способность по отношению к карбонильным соединениям.

Обсуждение результатов

Химическая структура поверхности используемых углеродных сорбентов оценивалась по стандартным методикам. Полученные показатели свойств поверхности представлены в табл. 1.

Таблица 1

Показатели свойств поверхности углеродных сорбентов

№ пробы	Углеродный сорбент	Характеристика исследуемых углеродных материалов					
		Удельная поверхность S , см ² /г	Плотность ρ , г/см ³	Восстанавливающая способность поверхности 10^3 , мг-экв/м ²	pH	Кислотные группы 10^3 , мг-экв/м ²	Карбонильные группы 10^3 , мг-экв/м ²
1	БУ	5301,0	1,8334	0,145	6,05	25,7	0,19
2	КУ-1	3691,4	1,4657	0,000	3,00	3,9	5,27
3	ДрУ	5684,1	1,5528	0,414	3,50	2,1	0,97
4	СУ	3901,8	1,7467	1,541	2,25	25,9	2,95
5	ОУ-А	25086,3	1,9489	0,116	6,80	0,5	0,01
6	АГ-2	19712,1	1,7112	0,568	8,95	0,6	0,02
7	АУ	11367,8	1,6575	0,232	7,30	11,3	0,20

При анализе полученных характеристик исследуемых углеродных материалов, можно отметить, что кислотные свойства поверхности изменяются в следующем ряду: ОУ-А < АГ-2 < ДрУ < КУ-1 < АУ < БУ < СУ. То есть на поверхности угля марки ОУ-А находится минимальное количество кислотных групп из всех рассматриваемых материалов, а на поверхности сульфоугля – максимальное. Высокую восстанавливающую способность проявляет сульфоуголь (СУ), а также активированные угли марок ДрУ и АГ-2 по сравнению с БУ, ОУ-А и АУ. Материал КУ-1 не проявляет восстанавливающей способности, что свидетельствует об отсутствии на его поверхности соответствующих активных функциональных групп, но на его поверхности отмечается максимальное содержание карбонильных групп. Значительное количество карбонильных групп имеется и на поверхности сульфоугля, а минимальное содержание карбонильных групп обнаружено на поверхности углеродистого материала марки ОУ-А.

Для исследования влияния пористости адсорбента на адсорбцию карбонильных соединений были изучены изотермы адсорбции представителей вида карбонильных соединений на углеродных материалах. Для построения изотерм адсорбции были взяты два типа углеродистых материалов – БУ и СУ, характеризующиеся различным содержанием карбонильных и кислотных групп. Причем по содержанию кислотных групп оба сорбента отличаются друг от друга незначительно, в то время как количество карбонильных групп на поверхности сульфоугля почти в пятнадцать раз превышает количество этих же групп на поверхности углеродного сорбента марки БУ. В качестве адсорбатов для построения изотерм адсорбции использовались следующие представители карбонильных соединений: из кетонов – ацетон, из альдегидов – бензальдегид. Полученные изотермы адсорбции представлены на рис. 1 и 2.

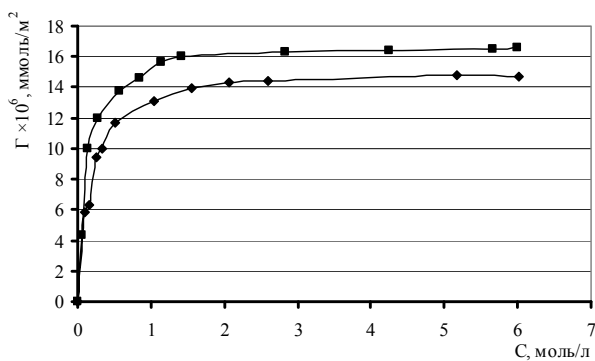


Рис. 1. Изотермы адсорбции ацетона и бензальдегида на СУ
—◆— Ацетон —■— Бензальдегид

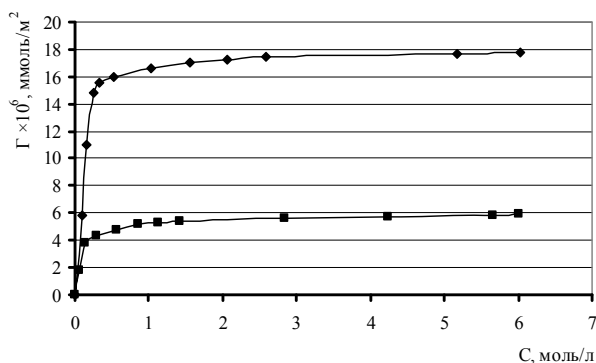


Рис. 2. Изотермы адсорбции ацетона и бензальдегида на БУ
—◆— Ацетон —■— Бензальдегид

Из хода кривых, обозначенных на рис. 2, видно, что во всех изученных случаях протекает мономолекулярная адсорбция на однородной поверхности в отсутствие сил притяжения между молекулами адсорбата. В этом случае изотермы адсорбции могут быть описаны уравнением Ленгмюра и, следовательно, может быть рассчитана константа равновесия (K), характеризующая коэффициент распределения между фазами и емкость мономолекулярного слоя (A_m), которой соответствует величина адсорбции при полном заполнении поверхности (табл. 2).

Таблица 2

Константа равновесия и емкость мономолекулярного слоя адсорбентов

Адсорбат	Углеродный сорбент			
	СУ		БУ	
	A_m	K	A_m	K
Ацетон	15,17	5,63	18,08	10,05
Бензальдегид	16,89	8,58	5,96	7,48

Различие в величине молекул бензальдегида и ацетона приводит к тому, что адсорбция сильно зависит от размеров и формы пор, потому что у более объемной молекулы меньше возможности попасть в щелевидную и бутылкообразную пору. Так емкость мономолекулярного слоя БУ

при адсорбции бензальдегида значительно ниже, чем при адсорбции ацетона, в то время как значения емкости мономолекулярного слоя СУ при адсорбции бензальдегида и ацетона достаточно близки. Из анализа представленных данных можно предположить, что бурый уголь имеет мелкопористую поверхность с неравномерным распределением адсорбционных центров.

При адсорбции бензальдегида и ацетона на поверхности СУ константа равновесия для бензальдегида выше, чем для ацетона, то есть адсорбция бензальдегида протекает быстрее. При адсорбции этих же соединений на поверхности более мелкопористого углеродного сорбента марки БУ наоборот адсорбция ацетона протекает с более высокой скоростью, что, по всей видимости, связано не только с размерами адсорбируемой молекулы, но и с различными центрами адсорбции каждого вида молекул.

Как уже упоминалось выше, эффективность сорбента зависит не только от преобладающего вида пор, но и от структуры углеродной поверхности.

Для оценки степени влияния структуры углеродной поверхности была проведена адсорбция альдегидов и кетонов из изопропилового спирта в стационарных условиях.

Найдено, что для ацетона и метилэтилкетона, как представителей класса кетонов, существует прямая зависимость величины адсорбции на единичном фрагменте поверхности от количества кислотных групп на ней. Тогда как альдегиды – бензальдегид и кротоновый альдегид – лучше адсорбируются на поверхности, содержащей преимущественно карбонильные группы (рис. 3 и 4).

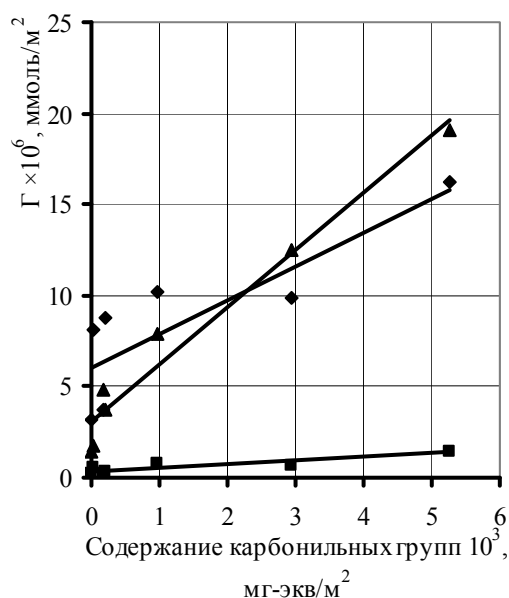


Рис. 3. Зависимость адсорбции альдегидов от содержания карбонильных групп на углеродной поверхности

- ◆ Бензальдегид
- Салициловый альдегид
- ▲ Кротоновый альдегид

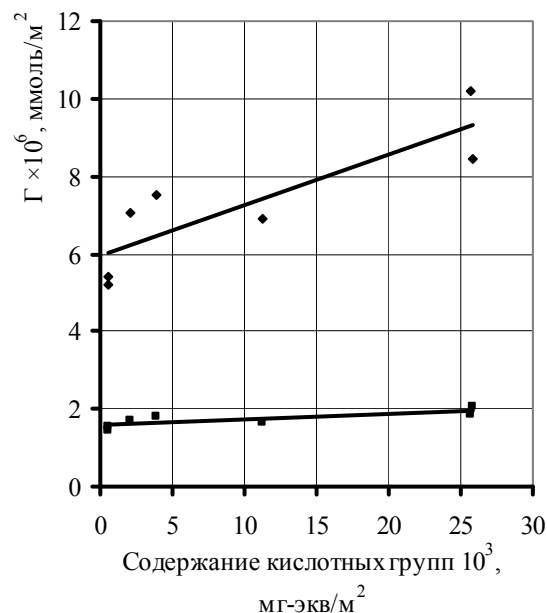


Рис. 4. Зависимость адсорбции кетонов от содержания кислотных групп на углеродной поверхности

- ◆ Ацетон
- Метилэтилкетон

Это может свидетельствовать о том, что взаимодействие альдегидов и кетонов с углеродной поверхностью протекает по разным механизмам, что создает возможность селективного извлечения каждого класса карбонильных соединений [8].

Адсорбция кетонов и альдегидов, в общем, с изменением химической структуры поверхности меняется по-разному и тип соединения не является определяющим фактором при адсорбции, то есть адсорбция определяется, главным образом, характерными фрагментами поверхности углеродного материала и видом активной группы адсорбента.

В качестве функциональных групп на углеродной поверхности могут находиться алифатические радикалы, атомы водорода и различные кислородосодержащие группы – гидроксильная, карбоксильная, карбонильная, лактоновая, хиноидная и др. (рис. 5).

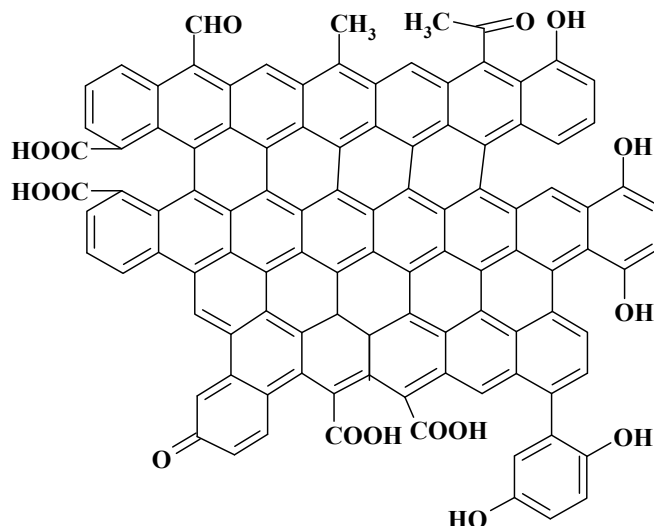


Рис. 5. Модель структурного фрагмента углеродной поверхности и примеры распределения функциональных групп на периферийных атомах углерода

Каждая из функциональных групп присоединена к одному атому углерода, лактоновая группа замыкается уже на два соседних атома углерода, а хиноидная – меняет электронную структуру связанного с ней атома углерода.

Наличие таких особенностей приводит к множественности вариантов реализации адсорбционных свойств поверхности для одной и той же исходной структуры. В зависимости от направления и способа преобразования поверхности происходит формирование различных функциональных групп поверхности и, соответственно, поверхность может приобретать направленную специфичность при адсорбции определенных молекул [9].

Так, для эффективного извлечения конкретной группы карбонильных соединений можно выбирать материал с соответствующими свойствами или использовать любые углеродные сорбенты после проведения целевой модификации их поверхности, направленной на увеличение количества необходимых карбонильных и/или кислотных групп на поверхности [10].

Как уже упоминалось, для улучшения процесса адсорбционного извлечения альдегидов необходимо увеличивать содержание карбонильных групп на поверхности адсорбента. В работе использовалось шесть методов модификации поверхности.

На поверхности углеродного сорбента может находиться три вида карбонильных групп: кетонные, альдегидные и хиноидные. Все применяемые методы направлены на увеличение числа карбонильных групп, но каждый из них действует по-разному. Каждая конкретная обработка поверхности сорбента продуцирует определенный тип карбонильных групп. После проведения каждого вида обработки производилось определение содержания карбонильных групп на модифицированной поверхности углеродного сорбента. Полученные данные представлены в табл. 3.

Таблица 3

Содержание карбонильных групп на поверхности модифицированных углеродных материалов

Углеродный сорбент	Содержание карбонильных групп 10^3 , мг-экв/м ²						
	Исходный углеродный материал	Модифицированный материал					
		перекисью водорода	диоксидом марганца в серной кислоте	хромовой кислотой	раствором негашеной извести	раствором железа (III)	хлористым бензоилом
ОУ-А	0,01	0,043	0,046	0,45	0,053	0,049	0,13
СУ	2,95	4,53	4,62	8,45	5,21	4,90	3,91
КУ-1	5,27	8,24	8,39	36,5	10,92	10,39	9,12

Из сопоставления данных, представленных в табл. 1 и 3 следует, что количество карбонильных групп на поверхности всех модифицированных углеродных сорбентов выросло в несколько раз. Наиболее эффективной оказалась методика с применением хромовой кислоты: содержание карбонильных групп на поверхностях, обработанных таким способом, в 4–7 раз превышает содержание этих групп на исходной углеродной поверхности.

При этом установлено, что адсорбция альдегидов на поверхности, обработанной раствором соли трехвалентного железа, перекисью водорода, диоксидом марганца в серной кислоте и хромовой кислотой не отличается по величине от процесса адсорбции на исходном углеродном материале. При использовании всех вышеперечисленных четырех методов обработки происходит увеличение содержания преимущественно хиноидных групп на поверхности.

При обработке поверхности негашеной известью и хлористым бензоилом содержание хиноидных групп не меняется, но увеличивается число кетонных групп на углеродной поверхности, что существенно влияет на величину адсорбции альдегидов на ней (рис. 6).

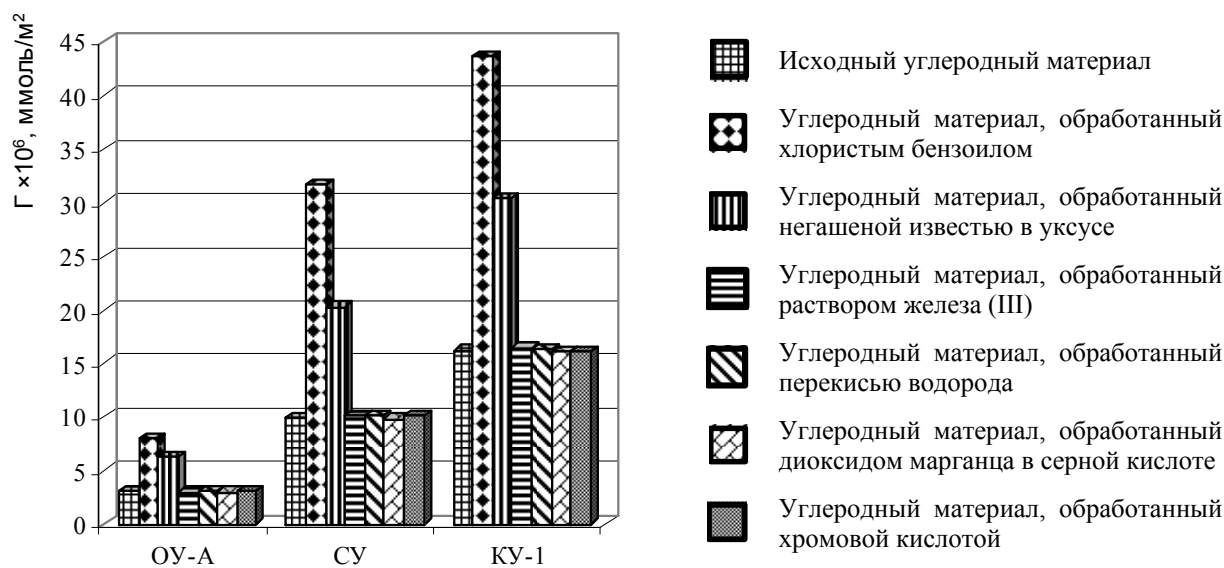


Рис. 6. Сравнение адсорбции бензальдегида на исходном угле и модифицированных углеродных поверхностях

Сопоставив данные по адсорбции альдегидов на модифицированных различными способами материалах, можно сделать вывод, что адсорбция альдегидов зависит от количества именно кетонных групп на поверхности, в то время как варьирование содержания хиноидных и альдегидных групп не оказывает существенного влияния на данный адсорбционный процесс.

Как упоминалось выше, для улучшения процесса адсорбционного извлечения кетонов необходимо регулировать содержание на поверхности кислотных групп [11]. На углеродной поверхности присутствуют два основных вида кислотных центров: карбоксильные и гидроксильные группы. Для выяснения их роли в адсорбции можно использовать те же методы обработки, что и при изучении адсорбции альдегидов, потому что в этом случае процесс увеличения содержания карбонильных групп происходит за счет восстановления и модификации имеющихся кислотных групп.

При всех использованных способах обработки содержание кислотных групп на единичном фрагменте поверхности уменьшается, тогда как избирательность адсорбции кетонов падает только при обработке поверхности известью (рис. 7 и 8), то есть когда модифицирование идет исключительно по карбоксильным группам, а количество гидроксильных (фенольных) групп не уменьшается. Это позволяет заключить, что из числа кислотных центров, именно карбоксильные группы на поверхности углеродного сорбента ответственны за адсорбцию кетонов, тогда как гидроксильные (фенольные) группы поверхности на адсорбцию кетонов не оказывают влияния. Уравнения реакций, по которым протекают процессы модификаций углеродной поверхности, представлены на рис. 9 и 10.

Для подтверждения найденной зависимости была выполнена модификация, направленная на увеличение числа именно карбоксильных групп. Для этого углеродную поверхность обработали углекислым газом (реакция Кольбе–Шмитта).

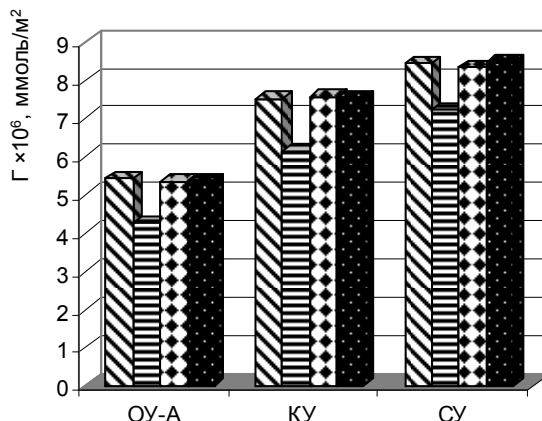
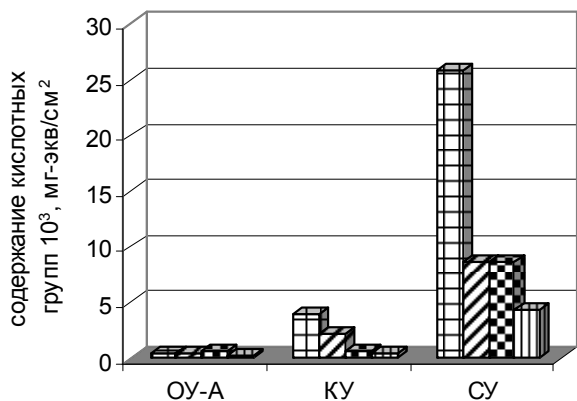










Рис. 7. Изменение содержания кислотных групп на углеродной поверхности при различных методах ее химической обработки

Рис. 8. Изменение адсорбции ацетона при различных способах модифицирования поверхности сорбента

-  Исходный углеродный материал
-  Углеродный материал, обработанный раствором негашеной извести
-  Углеродный материал, обработанный раствором трехвалентного железа
-  Углеродный материал, обработанный раствором хлористого бензоила

-  Исходный углеродный материал
-  Углеродный материал, обработанный раствором негашеной извести
-  Углеродный материал, обработанный раствором трехвалентного железа
-  Углеродный материал, обработанный раствором хлористого бензоила

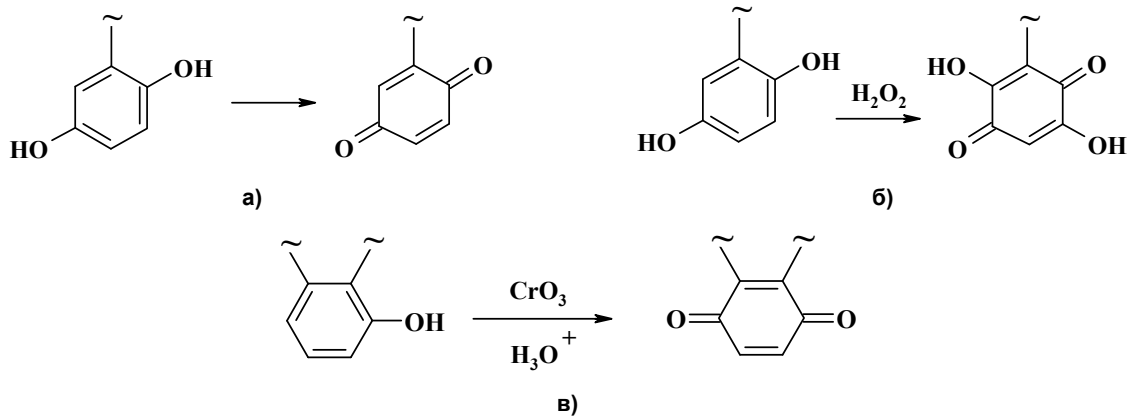


Рис. 9. Методы модификаций, приводящие к увеличению количества хиноидных групп на углеродной поверхности: а – обработка сорбента раствором трехвалентного железа и раствором диоксида марганца в серной кислоте; б – обработка сорбента перекисью водорода; в – обработка сорбента хромовой кислотой

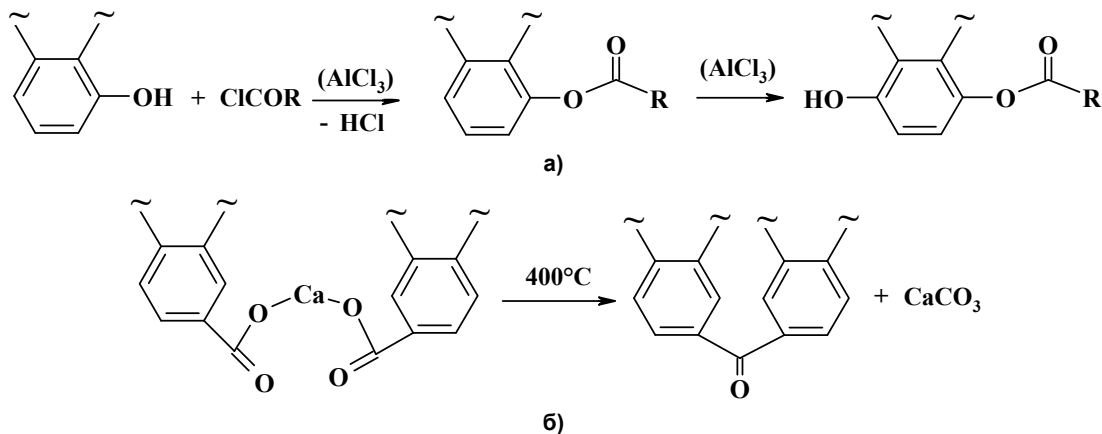


Рис. 10. Методы модификаций, приводящие к увеличению количества кетонных групп на углеродной поверхности: а – обработка сорбента хлористым бензоилом; б – обработка сорбента раствором негашеной извести в уксусной кислоте

Проведенная реакция имеет некоторые ограничения: она протекает только при наличии свободного места в орто-положении по отношению к имеющейся гидроксильной группе. Проведенная модификация привела к увеличению числа кислотных центров на поверхности, а именно к появлению дополнительных карбоксильных групп. На обработанной поверхности была проведена адсорбция представителей класса кетонов – ацетона и метилэтилкетона. Полученные данные представлены на рис. 11 и 12.

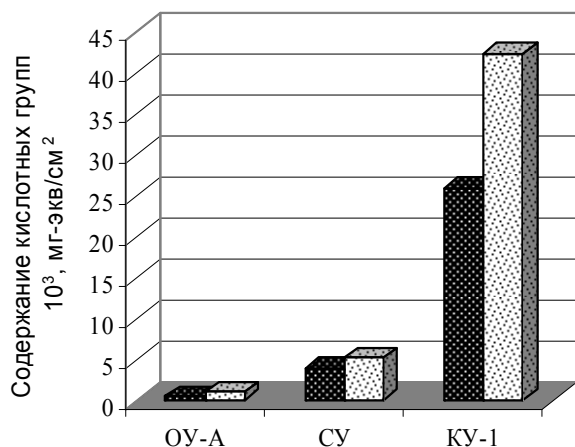


Рис. 11. Изменение содержания кислотных групп на углеродной поверхности, обработанной диоксидом углерода

■ Исходный углеродный материал
 ■ Углеродный материал, обработанный диоксидом углерода

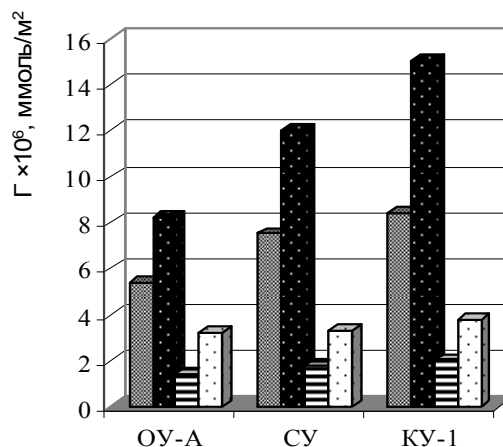


Рис. 12. Изменение адсорбции ацетона и метилэтилкетона на углеродной поверхности, обработанной диоксидом углерода

Адсорбция ацетона:

■ на исходном углеродном материале;
 ■ углеродном материале, обработанном диоксидом углерода.

Адсорбция метилэтилкетона:

■ на исходном углеродном материале;
 ■ углеродном материале, обработанном диоксидом углерода

Содержание кислотных групп на поверхности, обработанной диоксидом углерода, возросло практически в два раза. Адсорбция представителей класса кетонов – ацетона и метилэтилкетона – на поверхности также возросла практически вдвое, что лишнее раз служит подтверждением найденной экспериментальным путем зависимости: кривые, описывающие зависимость адсорбции кетонов на углеродной поверхности от содержания карбоксильных групп на поверхности адсорбента, симбатны.

Выводы

1. Показано, что на адсорбцию карбонильных соединений существенное влияние оказывают кислотные и карбонильные группы на поверхности углеродного сорбента.

2. Установлено, что рост содержания кетонных групп на поверхности углеродного материала ведет к увеличению адсорбции на ней альдегидов.

3. Найдено, что увеличению селективности при адсорбционном извлечении кетонов на углеродном сорбенте способствует возрастание числа карбоксильных групп на поверхности.

4. Показана возможность проведение целевых модификаций углеродных материалов, позволяющих придавать поверхности свойства, обеспечивающие максимальное извлечение тех или иных видов карбонильных соединений, то есть регулировать селективность по отношению к каждому виду карбонильных соединений.

5. Определено, что из числа исследованных материалов, лучшими сорбентами, при проведении адсорбции из воды являются:

для альдегидов – ионообменная смола КУ-1;

для кетонов – бурый уголь и сульфуголь.

Литература

1. Вредные химические вещества. Галоген- и кислородсодержащие органические соединения: справ. изд. / А.Л. Бандман, Г.А. Войтенко, Н.В. Волкова и др.; под ред. В.А. Филова и др. – СПб.: Химия, 1994. – 688 с.
2. Русьянова, Н.Д. Углекислотная химия / Н.Д. Русьянова. – М.: Наука, 2000. – 316 с.
3. Сиггия, С. Количественный органический анализ по функциональным группам / С. Сиггия, Дж.Г. Ханна. – М.: Химия, 1983. – 672 с.
4. Практическое руководство по методам контроля качества сырья для производства углеродных материалов. – М.: Министерство цветной металлургии СССР, 1982. – 144 с.
5. Губен, И. Методы органической химии. Выпуск первый: окисление и восстановление / И. Губен; пер. с нем.; под ред. Г.И. Браза, Д.Н. Курсанова. – М.: ГНТИХЛ, 1941. – Т. 2. – 720 с.
6. Губен И. Методы органической химии. Выпуск второй / И.Губен; пер. с нем.; под ред. А.В. Кирсанова. – М.: Главная редакция химической литературы, 1935. – Т. 3. – 532 с.
7. Вацуру, К.В. Именные реакции в органической химии / К.В. Вацуру, Г.Л. Мищенко. – М.: Химия, 1976. – 528 с.
8. Озерова, Л.А. Метод утилизации отработанных автошин с получением селективного углеродного сорбента / Л.А. Озерова, Д.Е. Плешивцева, А.И. Солдатов // Сотрудничество для решения проблемы отходов: материалы VIII Междунар. конф. (23–24 февраля 2011 г., г. Харьков, Украина). – Харьков, 2011. – С. 44–47.
9. Солдатов, А.И. Структура и свойства поверхности углеродных материалов / А.И. Солдатов // Вестн. Челяб. гос. ун-та. Серия 4. Химия. – 2001. – № 1(2). – С. 155–163.
10. Казармщикова, Л.А. Изучение возможности модификации углеродной поверхности для регулирования процесса адсорбционного извлечения карбонильных соединений / Л.А. Казармщикова, А.И. Солдатов // XXV рос. молодёж. науч. конф., посвящённая 175-летию со дня рождения Д.И. Менделеева: тез. докл. – Екатеринбург, 2009. – С. 343–344.
11. Озерова, Л.А. Разработка наиболее эффективных сорбентов для очистки сточных вод от кетонов / Л.А. Озерова, А.И. Солдатов // Наука, образование, производство в решении экологических проблем (Экология – 2010): сб. науч. ст. VII Междунар. науч.-техн. конф. – Уфа: УГАТУ, 2010. – Т. II. – С. 167–173.

Поступила в редакцию 25 июня 2011 г.

THE EXPLORER OF POSSIBILITY ADSORPTION EXTRACTING CARBONYL COMPOUNDS USING CARBON SORBENTS

Carbon materials are widely used in environmental treatment of organic pollutants. The possibility of selective removal of carbonyl compounds in adsorption treatment of wastewater was studied. The characteristics of the sorbent, which have the greatest influence on the selectivity of the adsorption process for purification of wastewater from carbonyl compounds, were investigated. The possibility of carbon material modification imparted specific properties was researched.

Keywords: carbon adsorbent, functional groups, selectivity, adsorption, surface modification.

Ozerova Ludmila Andreevna – Postgraduate Student, Safety of Vital Activity Subdepartment. South Ural State University. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

Озерова Людмила Андреевна – аспирант, кафедра Безопасности жизнедеятельности, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.

E-mail: simply_sky@mail.ru

Soldatov Alexandr Ivanovich – PhD (Engineering), Associate Professor, Safety of Vital Activity Subdepartment. South Ural State University. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

Солдатов Александр Иванович – кандидат технических наук, доцент, кафедра Безопасности жизнедеятельности, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.

E-mail: bgd-susu@yandex.ru