

АДСОРБЦИЯ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЩАВЕЛЕВОЙ КИСЛОТЫ НА АКТИВИРОВАННОМ УГЛЕ, ГУМИНОВОЙ КИСЛОТЕ УГЛЯ КАРА-КЕЧЕ

Гуминовые вещества широко применяют при решении проблемы химического загрязнения окружающей среды, в качестве естественных детоксикантов. В частности их используют для очистки и рекультивации территорий, загрязненных органическими веществами и нефтепродуктами, а также тяжелыми металлами. В связи с этим, изучение адсорбционных свойств гуминовых веществ из бурого угля является актуальной задачей физической химии поверхностных явлений и дисперсных систем.

Так, целью настоящей работы является исследование адсорбционных свойств угля и выделенной из него гуминовой кислоты.

Эксперимент. В работе использовался образец угля Кара-Кече, активированный по методике [1], гуминовой кислоты, выделенной из угля Кара-Кече по методу Орлова [2]. Физико-химическая характеристика исследуемого образца гуминовой кислоты, описание морфологии поверхности представлены в работе [3].

В качестве адсорбата выбрана простейшая двухосновная сильная органическая кислота насыщенного ряда [4].

Адсорбционное равновесие на границе «водный раствор щавелевой кислоты/активированный уголь, гуминовая кислота угля Кара-Кече» устанавливалось в суховоздушном термостате ТС-80М при $298 \text{ K} \pm 0,1 \text{ K}$ в течении 24 часов. Для этого твердый адсорбент (активированный уголь, гуминовая кислота) в количестве 0,1 г вносили в одинаковые объемы (50 мл) водного адсорбата заданного состава и встряхивали каждые 10 мин в течении первых двух часов. После установления адсорбционного равновесия фазы разделяли центрифугированием на центрифуге марки ОС-М6 при 4000об/мин. Время центрифугирования составляло 15 мин, полнота отделения водных растворов щавелевой кислоты от частиц адсорбента обеспечивалось применением шприцевого фильтра с диаметром пор 0,5 мкм.

Концентрация водных растворов щавелевой кислоты до и после адсорбции на активированном угле и гуминовой кислоте угля Кара-Кече устанавливалось по методу кислотно-основного титрования [5]. В расчетах применялось уравнение [6]:

$$V_k N_k = V_{NaOH} N_{NaOH} \quad (1),$$

где V_k V_{NaOH} – объемы кислоты и щелочи, соответственно, N_k N_{NaOH} – нормальность (молярность) растворов кислоты и щелочи.

Количество вещества, молекулярно адсорбированного из растворов (величина адсорбции), определялось по формуле [7]:

$$a = \frac{C_0 - C_p}{m} \cdot V \cdot 1000 \quad (2),$$

где C_0 и C_p – начальные и равновесные концентрации адсорбата, М; V – объем раствора, из которого происходит адсорбция, л; m – количество адсорбента, г; 1000 – переводной множитель, применяемый для перевода полученных величин в ммоль/г.

Результаты экспериментальных определений адсорбции на границе «водный раствор адсорбата/адсорбент» приведены на рисунке 1.

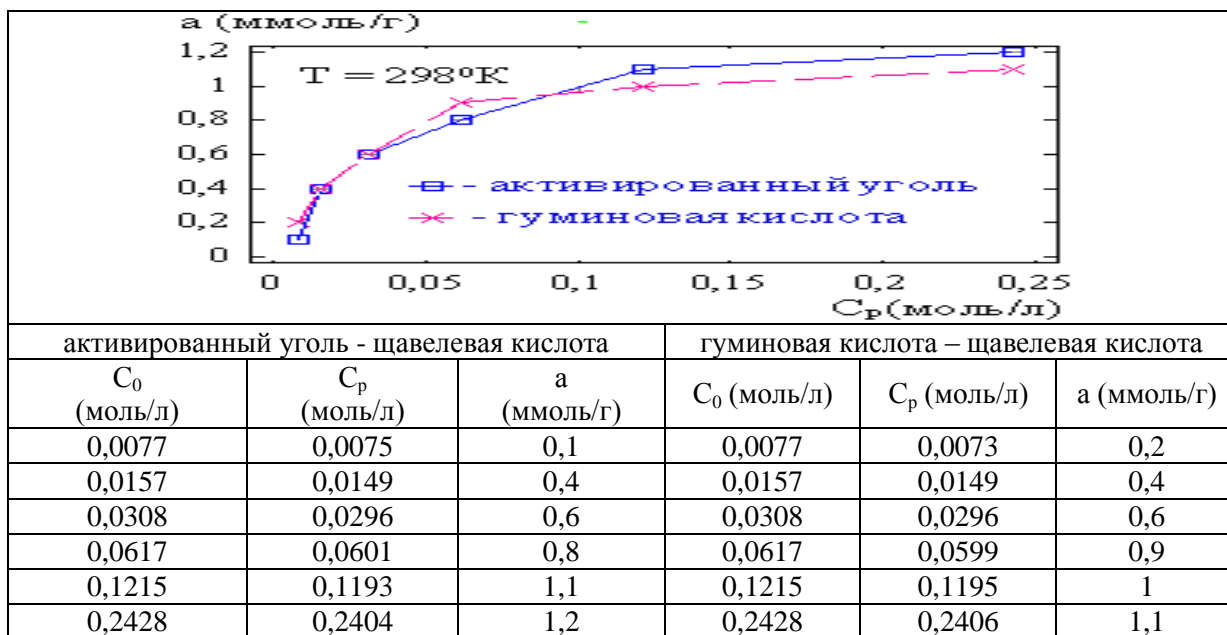


Рис. 1 Изотерма адсорбции из водных растворов щавелевой кислоты на активированном угле и гуминовой кислоте угля Кара-Кече

Обсуждение результатов. На рис. 1 видно, что значения адсорбции активированного угля и гуминовой кислоты угля Кара-Кече ненамного отличаются друг от друга. Для определения механизма адсорбции из водных растворов щавелевой кислоты на активированном угле, гуминовой кислоте угля Кара-Кече, соответственно, величины адсорбции были рассмотрены в рамках представлений о мономолекулярной, полимолекулярной адсорбции и объемном заполнении микропор адсорбента с использованием уравнений Ленгмюра, БЭТ и Дубинина-Радушкевича [8]. Анализ показал, что в рассматриваемых системах реализуется ленгмюровский тип адсорбции. Соответствующие параметры мономолекулярной адсорбции определены в координатах уравнения Ленгмюра и представлены на рис. 2.

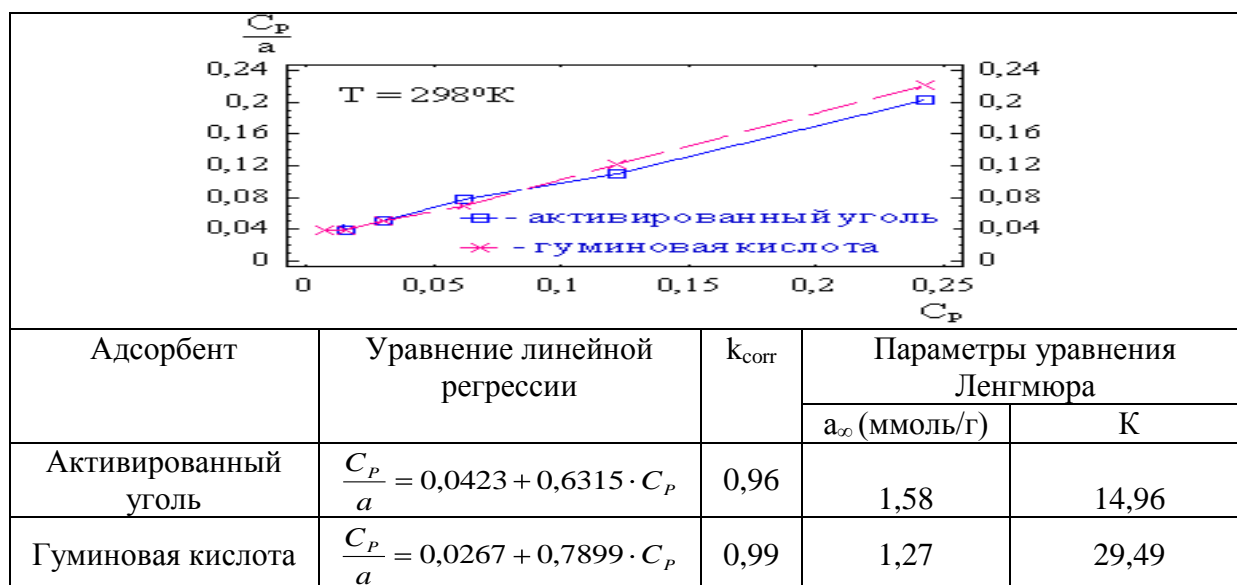


Рис. 2 - Зависимости величин адсорбции на активированном угле и гуминовой кислоте угля Кара-Кече от состава водного раствора щавелевой кислоты в координатах уравнения Ленгмюра

Как видно из рис. 2 значения величин предельной адсорбции для активированного угля превышают значения гуминовой кислоты, что хорошо согласуется с исследованием морфологии образцов активированного угля и гуминовой кислоты угля Кара-Кече.

Необходимо отметить, что сделанный вывод о мономолекулярной адсорбции из водных растворов щавелевой кислоты на активированном угле и гуминовой кислоте угля Кара-Кече, соответствует установленной морфологии поверхности адсорбента, природе основных функциональных групп на его поверхности [9].

Наряду с данными рис. 1–2, для полноты характеристики адсорбционных свойств активированного угля и гуминовой кислоты угля Кара-Кече, в работе дана оценка предельных значений удельной площади поверхности адсорбентов, представленная в табл.1.

Таблица 1

Предельные значения удельной площади поверхности активированного угля и гуминовой кислоты угля Кара-Кече

Адсорбат	ω (nm ²)	Активированный уголь	Гуминовая кислота
		$S_{y\partial}^{\infty}$ (M ² /Г)	$S_{y\partial}^{\infty}$ (M ² /Г)
Щавелевая кислота	0,74	703,85	565,75

Расчеты предельных значений удельной площади поверхности активированного угля и гуминовой кислоты угля Кара-Кече осуществлялись по уравнению:

$$S_{y\partial} = N_A \cdot \omega \cdot a_{\infty} \quad (3),$$

где ω - площадь, занимаемая молекулой адсорбата на поверхности адсорбента в условиях плотнейшей упаковки.

Значения ω найдены методом компьютерного моделирования структуры адсорбатов при использовании демонстрационной версии химического офиса в 3D формате (Chem 3DUltra). Они определялись как площади поперечного сечения сферы, внутри которой заключена молекула щавелевой кислоты. Из данных табл. 1 видно, что значения предельной удельной площади поверхности для активированного угля существенно превосходят значения этой же величины для гуминовой кислоты. В связи с этим, активированный уголь Кара-Кече, наряду с гуминовой кислотой, может быть рекомендован как эффективный адсорбент.

Литература:

1. И.А. Кузин, Б.К. Страшко, В.М. Мироненко, О.В. Зарубин. Окисление активных углей азотной кислотой. Л. Наука, 1970. - С. 178-181
2. Д. С. Орлов, А. И. Горовая, О. В. Щербенко. Гуминовые вещества. - Киев: Наукова Думка, 1995.- 304с.
3. Карабаев С.О. Выделение и анализ гуминовой кислоты из угля Кара-Кече / С.О. Карабаев, И.М. Локшина, И.П. Гайнуллина и др. // Вестник КРСУ. 2010. Т.10. №10.
4. Г.Н. Фрейдлин. Алифатические дикарбоновые кислоты, М.: ВШ, 1978. - С. 36-37
5. З.А. Барсукова. Аналитическая химия. – М.: ВШ, 1990. – 320с.
6. А.П. Крешков. Основы аналитической химии. –М.: Химия, 1976. – С.65

7. К.И. Евстратова, Н.А. Купина, Е.Е. Малахова. Физическая и коллоидная химия. –М.: ВШ, 1990. - С.331-338
8. Ю.Г. Фролов. Курс коллоидной химии. – М.: Химия, 1989. – 463с.
9. А.В. Харченко. Гуминовая кислота, гумин угля Кара-Кече: морфология поверхности, физико-химическая характеристика / А.В. Харченко, С.О. Карабаев, В.П. Макаров и др. // Вестник КРСУ. 2012. Т.12.№5.