

## ВПЛИВ ХІМІЇ ПОВЕРХНІ АКТИВНОГО ВУГІЛЛЯ НА АДСОРБЦІЮ ПРИРОДНИХ ОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН

Л.А. Савчина

Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України, м. Київ  
e-mail: savchyna.l@gmail.com

*Досліджено адсорбцію торф'яних фульвокислот з водних нейтральних розчинів на неокисненому та окисненому активному вугіллі без пероксиду водню і за його наявності. Оцінено вплив поверхневих груп активного вугілля (АВ) на рівноважну адсорбцію фульвокислот з водних розчинів. Показано, що при заміні неокисненого вугілля на окиснене ефективність адсорбції фульвокислот зростає на ~ 49%.*

*Ключові слова: активне вугілля, фульвокислоти, окиснене вугілля, рівноважна адсорбція, окисно-відновний потенціал.*

### Вступ

Розчинені природні органічні речовини (ПОР) є причиною кольоровості води, утворення галогенвмісних продуктів знезараження, зумовлюють вторинне забруднення води продуктами життєдіяльності мікроорганізмів при транспортуванні води через розподільні мережі [1]. У процесах коагуляції, седиментації і фільтрування крізь швидкі фільтри частина ПОР видаляється. Найефективніше у вищезазначених процесах видаляються гумінові кислоти внаслідок їх більш високої молекулярної маси, в той час як фульвокислоти (ФК) вилучаються гірше.

Очищення води від фульвокислот на гранульованому активному вугіллі (АВ) є одним з найбільш ефективних методів внаслідок його здатності видаляти різні домішки води [2]. Однак, перспективність використання активного вугілля для видалення органічних сполук з води визначається, в першу чергу, можливістю збільшення ресурсу роботи вугілля між його регенераціями. Попередня трансформація ПОР у біодоступні сполуки дозволяє знизити витрати внаслідок збільшення ресурсу роботи фільтра з АВ завдяки розвитку на його поверхні біоплівки і поєднанню таким чином процесів адсорбції та біодеградації [3].

Найбільш поширений метод трансформації ПОР у біодоступну форму – це озонування розчину перед фільтром з АВ [4]. Однак підвищення ефективності роботи АВ за рахунок розвитку мікробіологічної активності можна досягти й іншим шляхом, використовуючи каталітичні можливості АВ при його модифікації.

Відомо, що структура і поверхневі властивості активного вугілля відіграють визначальну роль при очищенні природних і стічних вод від багатьох органічних сполук [5]. У процесах очищення води основним типом адсорбційних взаємодій «АВ – розчинена органічна сполука» є фізична адсорбція, обумовлена силами Ван-дер-Ваальса. Однак наявність кисневмісних груп на поверхні АВ внаслідок їх окиснення може істотно впливати на адсорбцію полярних сполук, речовин з високою або необмеженою розчинністю [6]. Відомо, що процес сорбції речовин активним вугіллям з різною кількістю та хімічною природою поверхневих функціональних груп обумовлений трьома механізмами: взаємодією  $\pi$ -електронів ароматичних сполук з  $\pi$ -електронами базових граней вуглецю; донорно-акцепторною взаємодією; утворенням водневих зв'язків з карбоксильними групами поверхні АВ [7]. У деяких роботах [8] припускають також наявність іонного обміну і комплексоутворення при сорбції металів. Таким чином, використання окисненого активного вугілля відкриває нові можливості інтенсифікації процесів сорбційного очищення природних і стічних вод від органічних сполук.

Мета даної роботи – дослідження специфіки сорбції природних органічних речовин (на прикладі фульвокислот) модифікованим (окисненим) і немодифікованим активним вугіллям.

### Методика експерименту

Як об'єкт дослідження були використані торф'яні фульвокислоти, отримані за методом Форсіта [9]. Як об'єкт дослідження було використано кісточкове активне вугілля марки КАУ. Окиснення вугілля проводили відповідно до методики, описаної в [10]. У подальшому неокиснене вугілля позначали як КАУ-Н, а окиснене – КАУ-О.

Пористу структуру АВ визначали за ізотермами адсорбції-десорбції азоту при 77 К, виміряних за допомогою Quantachrome System. Ізотерми були використані для розрахунку величин загальної  $S_{\text{БЕТ}}$  і зовнішньої  $S_{\text{зов}}$  площ поверхні, загального об'єму пор  $V_a$ , об'єму мікропор сорбенту  $V_{\text{мі}}$ . Оцінку адсорбційних характеристик зразків АВ при адсорбції з водних розчинів ФК проводили за моделями Ленгмюра та Фрейндліха і за методом "умовного компонента" [11]. Катіонну та аніонну статичні обмінні ємності (КСОЕ та АСОЕ), а також кількість поверхневих груп АВ визначали, використовуючи метод титрування за Бемом [12].

Загальний органічний вуглець визначали методом каталітичного спалювання при 800 °С на приладі Shimadzu TOC-V CSN.

Для контролю процесів адсорбції ФК застосовано метод вимірювання окисно-відновного потенціалу (ОВП) системи. Як вимірювальний зонд була використана сітка з платинового дроту на ізольованому струмопідводі і хлорсрібний електрод порівняння ЕВЛ-1М (Е = + 202 мВ). Реєстрацію значень ОВП проводили за допомогою блоку високоомного вольтметра потенціостата ПІ-50-1.

### Результати та їх обговорення

У таблиці 1 наведено характеристики зразків вугілля, використаного у роботі.

Таблиця 1. Характеристики вихідного та окисненого активного вугілля

Характеристика зразка АВ	КАУ-Н	КАУ-О
$S_{\text{БЕТ}}, \text{м}^2/\text{г}$	1036	1018
$S_{\text{зов}}, \text{м}^2/\text{г}$	638	144
$V_a, \text{см}^3/\text{г}$	0,51	0,52
$V_{\text{мі}}, \text{см}^3/\text{г}$	0,17	0,37
Катіонна СОЕ, мг-екв/г	0,15	0,85
Аніонна СОЕ, мг-екв/г	0,46	0,44
Кількість поверхневих груп, мг-екв/г:		
- карбоксильні	0,10	0,55
- лактонні	0	0,10
- фенольні	0,05	0,20

При окисненні АВ пероксидом водню спостерігається зменшення  $S_{\text{БЕТ}}$  на 38,3%. При цьому об'єм мікропор АВ, окисненого  $\text{H}_2\text{O}_2$ , скорочується майже в два рази. Зменшення ефективної питомої поверхні і загального адсорбційного об'єму пор АВ при окисненні обумовлено блокуванням або руйнуванням пор при утворенні нових поверхневих комплексів або гумусових сполук. Як видно з табл.1, окиснення АВ практично не призводить до зміни аніонообмінних властивостей вугілля і суттєво збільшує його катіонообмінні властивості. Найбільша частка функціональних груп окисненого вугілля припадає на карбоксильні.

У статичних умовах було досліджено адсорбцію ФК з водних нейтральних розчинів на вугіллі КАУ-Н і КАУ-О без пероксиду водню і за наявності його (таблиця 2).

Таблиця 2. Вплив окиснення поверхні АВ на зміну характеристик сорбції ФК (водопровідна вода, рН 6,8)

Система	$a_{\infty}$ , мг С/Г	$-\Delta G_a^0$ , кДж/моль	$K_F$	1/n
КАУ-Н + ФК	53,8	20,8	3,0	0,33
КАУ-О + ФК	105,3	20,8	3,2	0,44
КАУ-Н + ФК + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	73,0	20,8	3,8	0,89
КАУ-О + ФК + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	82,0	20,8	3,0	0,58

Як видно з табл. 2, при заміні неокисненого вугілля на окиснене ефективність адсорбції зростає на ~ 49 %. Це, ймовірно, обумовлено тим, що на окисленому АВ, крім дисперсійної взаємодії адсорбат-адсорбент, можуть проявлятися інші механізми взаємодії. Однак таке зростання не призводить до зміни вільної енергії адсорбції. Це пов'язано, ймовірно, з тим, що величину ( $-\Delta G_a^0$ ) оцінюють за початковою ділянкою ізотерми адсорбції у стандартних умовах нескінченного розведення. У разі неокисненого АВ переважаючою є дисперсійна взаємодія з активними центрами на поверхні, а на окисненому вугіллі в першу чергу заповнюються центри з більш високою енергією взаємодії, а саме – полярні групи. Однак кількісне співвідношення активних центрів на поверхні обох типів вугілля, ймовірно, розрізняється незначно, що призводить до однакових значень ( $-\Delta G_a^0$ ). У області граничного насичення адсорбційного шару ця різниця набагато відчутніша, де на користь такого припущення говорять наведені константи рівняння Фрейндліха для розглянутих систем. Відомо, що константа  $K_F$  характеризує адсорбційну здатність сорбенту, а 1/n – це емпіричний параметр, що вказує на енергетичну неоднорідність адсорбційних центрів [13].

У табл. 2 також наведено дані із впливу окиснення поверхні на адсорбційні характеристики ФК при введенні в систему пероксиду водню. Показано, що введення пероксиду водню підвищує величину граничної питомої адсорбції ФК на неокисненому вугіллі на ~ 26,0%. На КАУ-О величина  $a_{\infty}$  підвищується порівняно з КАУ-Н, але зменшується порівняно з КАУ-О без пероксиду водню.

З огляду літературних джерел відомо, що основна увага приділена впливу солей на адсорбцію гумінових кислот і практично відсутні дані з адсорбції фульвокислот з водних розчинів, що містять неорганічні солі, на активному вугіллі з різною хімією поверхні. На наш погляд, такого роду дослідження особливо актуальні для води Дніпровського басейну, де вміст ФК у складі ПОР становить ~ 95 %. У подальших дослідженнях проведено порівняльне вивчення адсорбції фульвокислот з дистильованої та водопровідної води на АВ з різною хімією поверхні у статичних умовах (таблиця 3).

Таблиця 3. Вплив домішок водопровідної води на адсорбційні характеристики фульвокислот (В – водопровідна вода, Д – дистильована вода)

Система	рН	$a_{\infty}$ , мг С/Г	$-\Delta G_a^0$ , кДж/моль
Вугілля неокиснене			
КАУ-Н + ФК + В	6,9	53,8	20,8
КАУ-Н + ФК + В + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	6,9	105,3	20,8
КАУ-Н + ФК + Д	6,3	105,3	19,8
КАУ-Н + ФК + Д + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	6,0	133,3	20,8
Вугілля окиснене			
КАУ-О + ФК + В	6,8	73,0	20,8
КАУ-О + ФК + В + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	6,9	82,0	20,8
КАУ-О + ФК + Д	5,9	108,3	19,9
КАУ-О + ФК + Д + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	5,9	119,1	20,8

Як видно з даних табл. 3, величина граничної питомої адсорбції ФК на КАУ-Н з дистильованої води на ~ 49% вища, ніж з водопровідної. Додавання пероксиду водню до системи у водопровідній воді підвищує величину  $a_{\infty}$  також на ~ 49, а в дистильованій воді – на 21%. При переході до системи з окисненим вугіллям ці ефекти стають менш вираженими. Величина  $a_{\infty}$  в дистильованій воді підвищується на ~ 32%. Додавання пероксиду водню до системи з водопровідною і дистильованою водою підвищує  $a_{\infty}$ , відповідно, на ~ 11 і 9%.

Настільки неоднозначні результати адсорбційної поведінки ФК на неокисненому та окисненому вугіллі за наявності домішок водопровідної води навряд чи можна пояснити тільки взаємодією ФК з домішками. Пояснити різний вплив пероксиду водню для окисненого або неокисненого вугілля у досліджуваних системах можна з урахуванням наявності розчиненого кисню в системі. Відомо, що наявність розчиненого кисню може призводити до синергічного ефекту [14]. Отже, було б правильно оцінити адсорбційні властивості вугілля з урахуванням зміни величини окисно-відновного потенціалу (ОВП), який відображає поведінку кисню на межі розділу фаз. З цією метою виміряно ОВП систем з водопровідною і дистильованою водами (табл. 4).

Таблиця 4. Величини ОВП у системах з активним вугіллям і фульвокислотами

Вид системи		рН		ОВП, мВ	
		Д	В	Д	В
Без АВ	-	6,1	8,1	422	447
	ФК*	6,3	6,7	350	499
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> **	5,2	8,1	621	522
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + ФК	6,0	6,9	346	372
КАУ-Н	-	5,6	8,0	616	440
	ФК	6,3	6,9	374	393
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	5,2	8,0	648	513
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + ФК	6,0	6,9	362	366
КАУ-О	-	5,7	8,1	657	563
	ФК	5,9	6,8	598	608
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	5,5	8,0	667	577
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + ФК	5,9	6,9	607	609

Примітки: \* вміст фульвокислот - 15 мг С/дм<sup>3</sup>, \*\* вміст пероксиду водню - 5 мг/дм<sup>3</sup>.

Точка нульового заряду (ТНЗ) вугілля природного походження знаходиться у інтервалі 0,10 – 0,16 В, а окисненого вугілля має значення  $\geq 0,5$  В залежно від структури вихідного АВ [17]. Як видно з табл. 4, адсорбція фульвокислот на КАУ-Н проходить у інтервалі потенціалів 0,3-0,4 В, а адсорбція на КАУ-О – 0,6-0,61 В, що ближче до положення ТНЗ останніх. Тому величини адсорбції ФК на КАУ-О вищі, ніж на КАУ-Н. До того ж додатковий внесок у адсорбцію вносить наявність на поверхні КАУ-О поверхневих груп. Карбоксильний кисень на вугіллі проявляє донорні властивості, ароматичні кільця адсорбату – акцепторні, а стрибок потенціалу збільшує роботу виходу електрона. Тому, очевидно, у величини сорбції на окисненому вугіллі вносить вклад донорно-акцепторний зв'язок адсорбенту з адсорбатом.

### Висновки

Підвищення ефективності адсорбції фульвокислот на окисненому активному вугіллі порівняно з неокисненим на ~ 49% викликано, очевидно, проявом, крім дисперсної взаємодії адсорбат-адсорбент, іншими механізмами взаємодії ФК з функціональними поверхневими групами АВ. Відомо, що окиснення АВ знижує каталітичну активність розкладання пероксиду водню, але стимулює збільшення каталітичної активності відносно розчиненої органічної речовини у системі. Причини такого ефекту можуть полягати в наступному. При заміні протонів кислотних груп АВ катіонами здатність прискорювати розкладання

пероксиду водню збільшується. Оскільки у наших експериментах як розчинник використовували водопровідну воду з певним вмістом катіонів, то можна очікувати, що у результаті іонного обміну протони кислотних груп окисненого АВ були блоковані.

## **ВЛИЯНИЕ ХИМИИ ПОВЕРХНОСТИ АКТИВНОГО УГЛЯ НА АДСОРБЦИЮ ПРИРОДНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ**

**Л.А. Савчина**

Институт коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского НАН Украины, г.Киев  
e-mail: savchyna.l@gmail.com

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

*Ключевые слова: активный уголь, фульвокислоты, окисленный уголь, равновесная адсорбция, окислительно-восстановительный потенциал.*

## **INFLUENCE OF SURFACE CHEMISTRY OF ACTIVATED CARBON ON THE ADSORPTION OF NATURAL ORGANIC MATTER**

**L. Savchyna**

A.V. Dumansky Institute of colloid chemistry and water chemistry of NAS of Ukraine, Kyiv  
e-mail: savchyna.l@gmail.com

*Adsorption of peat fulvic acids from neutral aqueous solutions on non-oxidized and oxidized active carbon with and without hydrogen peroxide was investigated. Influence of surface groups of active carbon (AC) on equilibrium adsorption of fulvic acids from aqueous solutions was estimated. It was shown that fulvic acids adsorption efficiency has been advanced by ~ 49% with the replacement of non-oxidized carbon to oxidized one.*

*Keywords: active carbon, fulvic acids, oxidized carbon, adsorption equilibrium, redox potential.*

### **Список літератури**

1. Kerry E. Black, Pierre R. Bérubé. Rate and extent NOM removal during oxidation and biofiltration // Water Res. – 2014. – 52. – P. 40–50.
2. Nishijima W, Speitel Jr. Fate of biodegradable dissolved organic carbon produced by ozonation on biological activated carbon // Chemosphere. – 2004. – 56. – P. 113–119.
3. Клименко Н.А., Невинная Л.В., Сидоренко Ю.В. и др. Влияние предварительного окисления ПАВ на эффективность биосорбции на активном угле // Химия и технология воды. – 2007. – 29, № 1. – С. 27-41.
4. Takuji Yamamoto, Seond Ick Kim, Jintawat Chaichanawong et al. Removal of aqueous organic pollutants by adsorption-catalytic process using mesoporous carbon beads loaded with metal oxides // Appl. Catal., B. – 2009. – 88. – P. 455–461.
5. Moreno-Castilla C., Carrasco-Marin F., Parejo-Perez C., Lopez Ramon M.V. Dehydration of methanol to dimethyl ether catalyzed by oxidized activated carbons with varying surface acidic character // Carbon. – 2001. – 39. – P. 869-875.
6. Ahumada E., Lizama H., Orellana F., Suarez C., Huidobro A., Sepulveda-Escribano A., Rodriguez-Reinoso F. Catalytic oxidation of Fe(II) by activated carbon in the presence of oxygen. Effect of the surface oxidation degree on the catalytic activity // Carbon. – 2002. – 40. – P. 2827-2834.

7. Chingombe P., Saha B., Wakeman R.J. Surface modification and characterization of a coal-based activated carbon // *Carbon*. – 2005. – 43. – P. 3132 – 3143.
8. Strelko V. Jr., Malik D.J. Characterization and Metal Sorptive Properties of Oxidized Active Carbon // *J. Colloid Interface Sci.* – 2002. – 250. – P. 213 – 220.
9. Александрова Л.Н. Органическое вещество почвы и процессы его трансформации. – Л.: Наука, 1980. – 288 с.
10. Klimenko N.A., Savchina L.A., Kozyatnik I.P., Malysheva M.L., Polyakova T.V. The impact of various oxidation modes on the variation of structure characteristics of activated carbon // *J. of Water Chemistry and Technology*. – 2008. – 30, № 5. – С. 269–275.
11. Когановский А.М., Клименко Н.А., Левченко Т.М., Рода И.Г. Адсорбция органических веществ из воды. – Л.: Химия, 1990. – 256 с.
12. Тарковская И.А. Окисленные угли. – Киев: Наук. думка, 1981. – 200 с.
13. Стрелко В.В., Ставицкая С.С., Цыба Н.Н. и др. Направленное модифицирование углей различного происхождения и химической природы поверхности с целью регулирования их каталитической активности // *Журн. прикл. химии*. – 2007. – 80, №3. – С. 391–398.
14. Matsis V.M., Grigoropoulau H.P. Kinetics and equilibrium of dissolved oxygen adsorption on activated carbon // *Chem. Eng. Sci.* – 2008. – 63. – P. 609–621.
15. Каздобин К.А., Лавриненко-Омецинская Е.Д., Клименко Л.А. Ионобменные свойства окисленных углей на основании электрохимических представлений // *Укр. хим. журн.* – 1995. – 61, № 3/4. – С. 42 – 45.