

УДК 541.183

Л.Г. Сивакова

КИНЕТИКА СОРБЦИИ ФЕНОЛА НА УГЛЕРОДНОМ МАТЕРИАЛЕ

Активированные углеродные волокна являются перспективными адсорбентами для очистки воды и воздуха от вредных примесей. Они обладают целым рядом преимуществ, которые делают их применение более предпочтительным по сравнению с традиционными гранулированными активированными углами (АУ). Значительная, вследствие малого диаметра элементарных волокон (6–12 мкм), геометрическая поверхность, развитая однородная микропористая структура и реакционно-способные химические группы на поверхности обеспечивают значительно более высокие, чем для зерненных сорбентов, скорости сорбции и десорбции [1,2].

В литературе имеется значительное количество данных по адсорбции на активированных углеродных волокнах, которые характеризуют микроструктуру полученных в определенных технологических условиях углеродных волокон. При этом изучению характера сорбции и кинетики процесса уделяется явно недостаточное внимание. Важен правильный подбор адсорбционной системы: адсорбат – адсорбент по многим параметрам. Работа [3] показала, что для крупных молекул гуминовых кислот предпочтительным является наличие макро- и мезопор гранулированных АУ, а не микроструктура волоконных углеродных сорбентов. Хотя кинетические кривые на этих двух сорбентах совпадают, коэффициенты диффузии гуминовых кислот отличаются на два порядка.

Работы по сорбции чаще ведутся в статических условиях [4,5] и время достижения равновесия на АУ составляет от 24 часов до 20 дней. Известно, что характерные времена статического и динамического экспериментов существенно различны как для АУ, так и для углеродных волокон. В работе [6] использовали метод мини-колонок для моделирования динамики сорбции из воды органических соединений с молекулярной массой от 139 для нитрофенола до 18820 для полиэтиленгликоля на гранулированном АУ. Одной из важных особенностей углеродных волокон является сочетание хороших фильтрующих и сорбционных свойств. Слои порошков с диаметром частиц как у волокон имеют чрезвычайно малую проницаемость для потоков, кроме того, частицы легко уносятся вместе с раствором.

Задачей работы было изучение кинетики сорбции из водных растворов на углеродном волокне в динамических условиях.

В качестве адсорбента использовали активированный углеродный нетканый материал АНМ-3, полученный термолизом волокнистых целлюлозных материалов (удельная поверхность $S_{уд} =$

$1107 \text{ м}^2/\text{г}$, объем микропор $V_{ми} = 0,518 \text{ см}^3/\text{г}$ и мезопор $V_{ме} = 0,06 \text{ см}^3/\text{г}$, диаметр моноволокна 15 мкм).

В качестве адсорбата выбрана слабая органическая кислота C_6H_5OH – фенол. Фенолы являются моделью для более сложных соединений, поскольку многие физиологически активные или токсичные вещества содержат фенольные фрагменты или подвержены деградации до них. Наконец, выделение фенолов – очень важная задача, т.к. это распространенные и опасные загрязнители вод. В нейтральном водном растворе фенол находится в молекулярной форме, которая преимущественно адсорбируется углеродной поверхностью [7]. Размер микропор волокна АНМ-3 ($x_1 = 0,56 \text{ нм}$ и $x_2 = 0,76 \text{ нм}$) сопоставим с ван-дерваальсовым размером молекулы фенола – 0,63 нм. При таком равенстве имеем максимальный адсорбционный потенциал в щелевидной поре, который превышает энергию адсорбции молекул воды и избирательность адсорбции органического вещества возрастает. Концентрацию раствора фенола изменяли в пределах 10–80 мг/л.

Равновесную величину сорбции ($A_{рав}$, мг/г) фиксированного слоя АНМ-3 по фенолу определяли методом выходных кривых на мини-колонках: стеклянная колонка диаметром 6 мм, высота слоя сорбента 25 мм, масса навески 50 мг, скорость потока $15 \text{ см}^3/\text{мин}$. Вид выходных кривых адсорбции имел S-образную форму, характер которой определяется эффектами продольной диффузии и кинетикой сорбции. Количество адсорбированного фенола определяли по сумме его в фильтратах до достижения начальной концентрации фенола на выходе. Концентрацию фенола определяли спектрофотометрическим методом (СФ-26) в щелочной среде на 285 нм.

Кинетику сорбции исследовали методом тонкого слоя, в котором через тонкий слой сорбента непрерывно пропускается поток раствора сорбата с постоянной концентрацией и скоростью. Скорость пропускания раствора была $800 \text{ см}^3/\text{мин}$. Создаются условия высокой турбулентности движения потока, которые обеспечивают настолько быструю доставку молекул растворенного вещества к внешней границе вязкого слоя возможной наименьшей толщины, что поверхность углеродного вещества всегда насыщена до равновесия с раствором и скорость адсорбции контролируется только внутридиффузионным массопереносом. Величину адсорбции фенола к моменту времени A_t определяли по количественной десорбции фенола с углеродного материала раствором 0,1M NaOH и последующим фотометрированием фено-

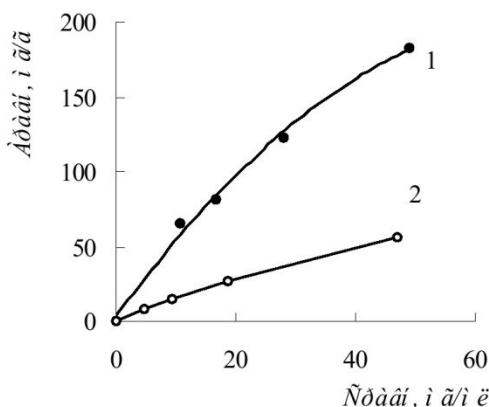


Рис.1. Изотермы адсорбции фенола на углеродном волокне АНМ-3 (1) и на молотом активированном угле КАД (2)

лята.

Изотерма адсорбции фенола на АНМ-3, полученная по результатам выходных кривых, показана на рис. 1. Для сравнения представлена изотерма адсорбции фенола на молотом активированном угле КАД [8. с.105].

По результатам видно, что нетканый углеродный материал обладает гораздо большей сорбционной способностью и, что особенно важно, высокой емкостью при низких концентрациях адсорбируемого вещества. Результаты адсорбции могут быть представлены изотермой Фрейндлиха: $A = KC^n$, что отражается в линейной логарифмической зависимости (рис.2). Коэффициенты Фрейндлиха рассчитаны для АНМ-3 и соответственно равны $K = 12,8$ и $n = 1,35$, а для КАД – $K = 1,92$ и $n = 1,17$. Рабочая область концентраций фенола такова, что позволяет из линейного участка изотермы адсорбции рассчитать константу Генри: $A_{\text{равн}} = K_h C$, где $K_h = 3$ для АНМ3 и $K_h = 1,13$ для молотого КАД. Полагая, что молекула фенола располагается на адсорбционном центре своей плоскостью, то площадь экранируемая одной молекулой будет $\omega = 28 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$. Для удельной поверхности в $1107 \text{ м}^2/\text{г}$ мономолекулярное заполнение поверхности углеродного материала будет соответствовать удельной адсорбции $A_{y\delta} = S\sqrt{\delta M/N_A} = 620 \text{ мг/г}$ (где M – молекулярная масса, г/моль; N_A – число Авогадро, моль $^{-1}$). Таким образом, изучение кинетики сорбции фенола велось в области меньшей, чем мономолекулярное заполнение поверхности.

Кинетические кривые – зависимость степени завершенности процесса адсорбции $F = A_t/A_{\text{равн}}$ от корня квадратного из времени \sqrt{t} для нетканого углеродного материала и различных концентраций фенола (от 10 мг/л до 87 мг/л) показаны на рис.3 и 4. При внутридиффузионной кинетике эта зависимость должна отображаться кривой, которая при малых значениях F имеет прямолинейный участок, а затем искривляется. S-образная форма

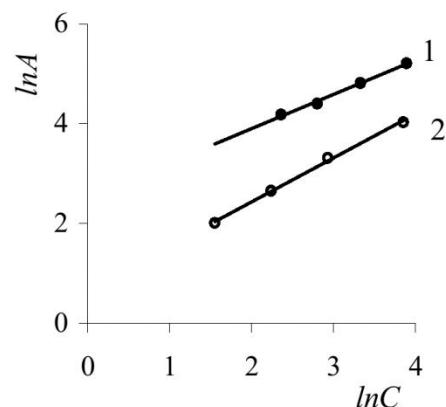


Рис.2. Изотермы адсорбции фенола на углеродном волокне АНМ-3 (1) и на молотом активированном угле КАД (2) в координатах Фрейндлиха

кинетической кривой в этих координатах указывает на смешанный тип кинетики и может быть обусловлена заметным вкладом внешней диффузии в процессе сорбции.

Для растворов с концентрацией 10 – 16 мг/л в первые минуты сорбции степень превращения F растет линейно с небольшим углом наклона, а к 4 – 6 минутам резко возрастает до 0,6 – 0,7. Вероятно, в области малых концентраций при контакте сорбата с раствором в первый момент времени, необходимый для заполнения микропор раствором, кинетика сорбции в большей степени зависит от внешнего массопереноса и преодоления "внешнего" сопротивления. Причем, с ростом концентрации, время этой стадии уменьшается. Собственно же акт сорбции – заполнение микропор – происходит столь быстро, что не влияет на кинетику процесса в целом. Поэтому для растворов с большей концентрацией мы получили кинетические кривые с резким выходом на плато (рис.4). Затем лимитирующей стадией становится внутренняя диффузия и скорость сорбции выражается зависимостью $da/dt = b_i t^n$, где b_i – const, а n обычно равно 0,5, т.е. $da/dt = b_i \sqrt{t}$ [9]. Кинетика адсорбции из ограниченного объема с перемешиванием показана на рис.4 (кривая 4). Время выхода на плато составляет 60 минут, в то время как для динамических условий при такой же исходной концентрации фенола, выход на плато происходит в первую минуту.

Для описания кинетики можно применить хорошо известные модели гомогенной диффузии. Упрощая громоздкие решения для диффузии в бесконечный цилиндр, получили уравнения для начального и конечного участка кинетической кривой [10]:

$$F < 0,5, \text{ то } F = 4/R \sqrt{De(t/\Pi)}, \quad (1)$$

$$F > 0,5, \text{ то } \ln(1 - F) = -0,388 - 5,784 De(t/R^2), \quad (2)$$

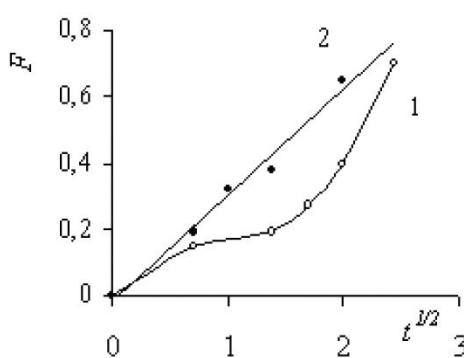


Рис.3. Кинетические кривые сорбции фенола на углеродном волокне АНМ-3 для начальных концентраций 10 мг/л (1) и 16 мг/л (2)

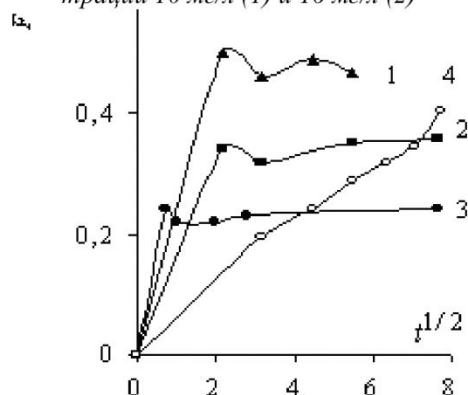


Рис.4. Кинетические кривые сорбции фенола на углеродном волокне АНМ-3 для начальных концентраций 22 мг/л (1), 50 мг/л (2), 87 мг/л (3) в динамических условиях и для начальной концентрации 22 мг/л в статических условиях (4)

где R – радиус волокна, De – эффективный коэффициент диффузии.

Из уравнений рассчитаны De для двух областей диффузии, которые соответствуют двум участкам кинетической кривой.

Для $F < 0,5$ $De = 4,5 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2/\text{с}$ для исходной концентрации фенола 10 мг/л и $De = 9,0 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2/\text{с}$ для исходной концентрации 16 мг/л. В этой области преобладает внешняя диффузия. При увеличении начальной концентрации сорбата, с увеличением степени заполнения микропор адсорбируемым веществом все большее влияние на скорость процесса оказывает диффузия внутрь зерна, которая при больших степенях заполнения является определяющей и в среднем $De = 2,4 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$.

Итак, результаты исследований позволяют сделать вывод о том, что волокнистые углеродные адсорбенты целесообразно использовать для поглощения веществ, находящихся в малых концентрациях, для сорбции из потоков с большими скоростями, за счет высокой скорости сорбции. В области малых концентраций сорбата кинетика сорбции в большей степени зависит от внешнего массопереноса и преодоления "внешнего" сопротивления, а с ростом концентрации сорбируемого вещества время этой стадии уменьшается. Для растворов с большей концентрацией лимитирующей стадией становится внутренняя диффузия. Таким образом, в работе показаны два механизма переноса сорбата в зависимости от его концентрации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Клименко Н.А., Кожсанов В.А. Сравнительное изучение структурно-сорбционных характеристик активированных волокнистых материалов и гранулированных активных углей // Химия и тех. воды. 1989. т.11. №1. С.25-28.
2. Ермоленко И.Н., Люблинер И.П., Гулько Н.В. Элеменсодержащие угольные волокнистые материалы. - Мн.:Наука, 1982. 187 с.
3. Starek J., Zukal A., Rathousky J. Comparison of the adsorption of humic acids from aqueous solutions on active carbon and activated charcoal cloths // Carbon. 1994. V.32. №2. P.207-211.
4. Calleja G., Serna J., Rodriguez J. Kinetics of adsorption of phenolic compounds from wastewater onto activated carbon // Carbon. 1993. V31. №5. P.691-697.
5. Zawadzki J. Infrared studies of aromatic compounds adsorbed on the surface of carbon films // Carbon. 1988.V. 26. №5. P.603-606.
6. Fetti J., Sontheimer H. Kinetics of adsorption on activated carbon // Journal of Environmental Engineering. 1987. V.113. №4. P.764-779.
7. Шевелева И.В., Зрянина Н.В., Войт А.В. Адсорбция фенолов из водных растворов на поляризованных углеродных волокнах // ЖФХ. 1991. т.65. №4. С.1127-1130.
8. Когановский А.И., Клименко Н.А., Левченко Т.М. Адсорбция органических веществ из воды. - Л.: Химия. 1990. 256 с.
9. Смирнов А.Д. Сорбционная очистка воды. - Л.: Химия. 1982. 168 с.
10. Фридман Л.И., Гребеников С.Ф. Теоретические аспекты получения и применения углеродных волокнистых адсорбентов // Химические волокна. 1990. №6. С.10-12.

□ Автор статьи:

Сивакова
Лариса Григорьевна
-канд. хим. наук, доц. каф.
технологии переработки пластмасс