

УДК 628.3

**АДСОРБЦИЯ АНИОНОГЕННЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ
ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НА АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЯХ**

**М.Г. ИВАНЕЦ, канд. хим. наук Т.Н. НЕВАР, канд. хим. наук, доц. Т.А. САВИЦКАЯ,
канд. хим. наук Н.Г. ЦЫГАНКОВА, д-р хим. наук Д.Д. ГРИНШПАН
(НИИ физико-химических проблем, Минск)**

На практике для очистки сточных вод от поверхностно-активных веществ используют различные методы: мембранные, адсорбционные, биохимические и др., эффективность которых зависит как от состава исходных вод, так и от условий проведения очистки. Наиболее простой и распространенный метод – адсорбционная очистка. В этом случае определяющим фактором является выбор сорбента. Представлена адсорбция анионогенного поверхностно-активного вещества – натрий лаурилсульфата – на двух образцах активированных углей, модифицированных целлюлозным полиэлектролитом. Показано, что оба сорбента практически полностью (~ 97 %) и с высокой скоростью извлекают лаурилсульфат из его водных растворов с концентрациями от 100 до 1000 мг/дм³.

Введение. В последнее время в Беларуси, как и во всем мире, возрастающий спрос на различные моющие и чистящие композиции приводит к росту их производства и повышению содержания поверхностно-активных веществ (ПАВ) в сточных водах. В соответствии со статистическими данными, в поверхностные водоемы республики ежегодно поступает до 200 т ПАВ (в пересчете на сухое вещество), а общий объем загрязненных ими вод составляет миллионы кубических метров. При этом основными поллютантами являются анионогенные ПАВ, как правило, натрий лаурилсульфат.

Несмотря на то, что все ПАВ относятся лишь к 4 классу опасности, т.е. являются малотоксичными, они оказывают негативное влияние на здоровье человека и состояние окружающей среды. Так, присутствие ПАВ в поверхностных водоемах существенно уменьшает количество растворенного кислорода, необходимого для нормального функционирования водных экосистем, и существенно ухудшает органолептические показатели воды. Кроме того, синтетические ПАВ по химическому строению близки к липидам клеточных мембран и при длительном контакте могут накапливаться в коже и изменять ее функциональный состав, вызывая сухость и аллергические реакции. Наличие ПАВ в воде повышает также всасываемость в кровь пестицидов, что небезопасно для здоровья человека [1]. Поэтому в соответствии с гигиеническими нормативными документами предельное содержание ПАВ в водопроводной воде не должно превышать 0,5 мг/дм³, выброс же сточных вод в открытые водоемы разрешен лишь в случае остаточных концентраций ПАВ до 1 мг/дм³.

К сожалению, в реальной жизни содержание детергентов в сточных водах значительно превышает предельно допустимые величины и может изменяться в пределах от 20...30 мг/дм³ (в бытовых стоках) до 50...1000 мг/дм³ (в промышленных сточных водах).

На практике для очистки сточных вод от ПАВ используют различные методы (мембранные, адсорбционные, биохимические и др.), эффективность которых зависит как от состава исходных вод, так и от условий проведения очистки. Наиболее простым и распространенным методом является адсорбционная очистка. В этом случае определяющим фактором является выбор сорбента. Среди используемых для этих целей веществ (торф, шлак, глинистые материалы, цеолиты и др.) особенно эффективными являются активированные угли (АУ). Так, согласно данным [2], степень извлечения ПАВ из водных растворов с концентрациями до 100 мг/дм³ может составить практически 99 % при относительно небольшом расходе самого активного угля (менее 50 кг/м³).

К сожалению, традиционная очистка, связанная с использованием фильтрационной загрузки, имеет ряд недостатков. Например, адсорбция ПАВ на гранулированных углях в значительной степени осложнена внутридиффузионными процессами, в результате чего большая часть раствора проходит через гранулы, не контактируя с ними. Если же раствор пропускать через порошковый уголь, то его слой должен быть очень тонким, иначе для создания реального потока жидкости необходимо высокое давление. Кроме того, в этом случае время контакта жидкости с сорбентом минимально (секунды), что не позволяет максимально использовать для извлечения ПАВ сорбционную емкость угля. Непростой с технологической точки зрения задачей является и извлечение гранул или порошка из сорбционных аппаратов.

В связи с этим целью исследования явилось изучение адсорбции анионогенного ПАВ при его концентрации в растворе от 100 до 1000 мг/дм³ на модифицированных угольных сорбентах, вводимых в растворы по принципу «углевания».

Экспериментальная часть. В качестве анионогенного ПАВ использовали натрий лаурилсульфат (SIGMA) со степенью чистоты 95 %. Адсорбцию проводили на двух образцах модифицированных угольных сорбентов (СОРБЕНТ-1 и СОРБЕНТ-2), полученных на основе АУ марки ОУ-А (производство ОАО «Сорбент», г. Пермь, Россия) и нового водорастворимого полиэлектролита – натриевой соли сульфата ацетата целлюлозы (Na-САЦ)*. Сорбенты различались по количеству модифицирующего полимера: СОРБЕНТ-1 содержал 1 масс. % Na-САЦ; СОРБЕНТ-2 – 8 масс. %.

На основании изотерм низкотемпературной адсорбции азота, снятых на приборе Quantacrom (США), были рассчитаны такие характеристики пористой структуры угольных образцов, как удельная поверхность по БЭТ S_{N_2} (см²/г), объемы микро- ($V_{мик}$), мезопор ($V_{мез}$) и предельный объем (V_S) адсорбционного пространства (см³/г), а также параметры микропористой структуры: W_m – предельный объем адсорбционного пространства микропор (см³/г), E – характеристическая энергия адсорбции в микропорах (кДж/моль) и X – полуширина щелевидной модели микропор (нм).

Для оценки адсорбционной активности сорбентов по отношению к анионогенному ПАВ 0,1 г (точная навеска) исследуемого сорбента помещали в коническую колбу с притертой пробкой вместимостью 100 см³, прибавляли 25 см³ растворов лаурилсульфата с концентрацией от 0,1 до 1,0 г/дм³, закрывали пробкой и оставляли на 24 ч при 25 °С, периодически встряхивая. Затем содержимое колбы фильтровали на бумажном фильтре «синяя лента», отбрасывая первые 10 см³ фильтрата.

Оптическую плотность D растворов ПАВ определяли на спектрофотометре КФК-3-01 при длине волны 650 нм в кювете с толщиной слоя 10 мм. Концентрацию ПАВ в растворе ($C_{ПАВ}$) до и после адсорбции находили по предварительно построенному графику зависимости D от $C_{ПАВ}$ [3].

Величину адсорбции рассчитывали по формуле:

$$\Gamma = \frac{(C_{исх} - C_{равн})V}{m},$$

где Γ – удельная гиббсовская адсорбция, мг/г; $C_{исх}$ – исходная концентрация раствора ПАВ, г/дм³; $C_{равн}$ – равновесная концентрация раствора ПАВ, г/дм³; V – объем раствора ПАВ, равный 25 см³; m – масса, г.

Кинетику адсорбции изучали на растворе ПАВ с концентрацией 0,9 г/дм³ в интервале времени от 0,5 до 25 мин. В этом случае адсорбцию проводили при 25 °С в условиях интенсивного перемешивания на магнитной мешалке.

Для установления влияния температуры на адсорбционную активность АУ по отношению к ПАВ адсорбцию осуществляли при 40 и 60 °С также при интенсивном перемешивании в течение 10 мин.

Определение предельной величины адсорбции Γ_{∞} и константы K_L , соответствующей отношению констант адсорбции и десорбции и характеризующей взаимодействие адсорбент – адсорбат, проводили на основании линейной формы уравнения Ленгмюра [4] и метода наименьших квадратов:

$$\frac{C_{равн}}{\Gamma} = \frac{1}{K_L \Gamma_{\infty}} + \frac{1}{\Gamma_{\infty}} C_{равн}.$$

Используя линейную форму уравнения Фрейндлиха, находили константу β , характеризующую интенсивность адсорбции, и коэффициент α , связанный с поверхностной энергией сорбента [4]:

$$\ln \Gamma = \ln \alpha + \beta \ln C_{равн}.$$

Результаты и их обсуждение. Как следует из данных таблицы 1, оба образца АУ характеризуются значительной площадью удельной поверхности и достаточно развитой мезопористостью. При этом, обладая практически одинаковыми параметрами пористой структуры, сорбенты отличаются дисперсным составом образуемых угольных суспензий (рис. 1). Вследствие этого меньшая величина удельной поверхности СОРБЕНТА-2, содержащего большее количество модифицирующего полимера (8 масс. %), компенсируется тем, что он образует в воде устойчивые высокодисперсные суспензии, частицы которых имеют высокое сродство к дисперсионной среде (водному раствору ПАВ).

Построенные на основании экспериментальных данных изотермы адсорбции (рис. 2) описываются уравнением Ленгмюра и относятся к изотермам высокого сродства. Предельные величины адсорбции лаурилсульфата для обоих сорбентов составляют 240 мг/г, а степень извлечения превышает 97 %.

* Na-САЦ синтезирована в лаборатории растворов целлюлозы и продуктов их переработки Учреждения Белгосуниверситета «НИИ физико-химических проблем».

Таблица 1

Основные характеристики пористой структуры угольных сорбентов

Препарат	$S_{уд}$, м ² /г	Основные характеристики микропористой структуры			Объем пор, см ³ /г		
		W_0 , см ³ /г	E , кДж/моль	X , нм	$V_{мик}$	$V_{мез}$	V_S
СОРБЕНТ-1	920	0,58	7,23	0,36	0,42	0,15	0,57
СОРБЕНТ-2	880	0,53	7,06	0,33	0,39	0,14	0,53

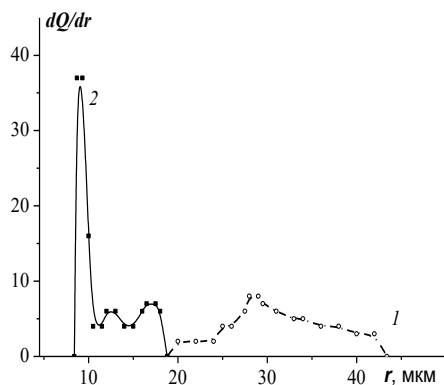


Рис. 1. Дифференциальные кривые распределения по размерам частиц суспензий образцов СОРБЕНТ-1 (1) и СОРБЕНТ-2 (2)

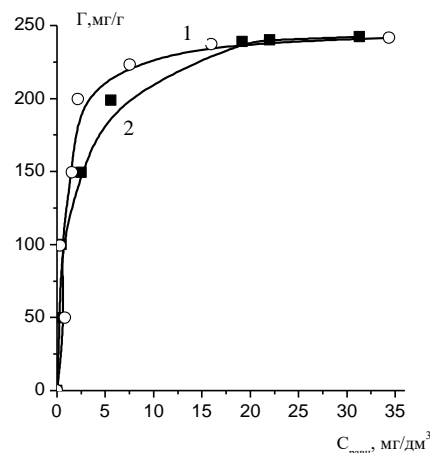


Рис. 2. Изотерма адсорбции ПАВ при 25 °С на СОРБЕНТЕ-1 (1) и СОРБЕНТЕ-2 (2)

Поскольку угольные образцы оказались близки по своим сорбционным свойствам, дальнейшие исследования проводились только на СОРБЕНТЕ-1.

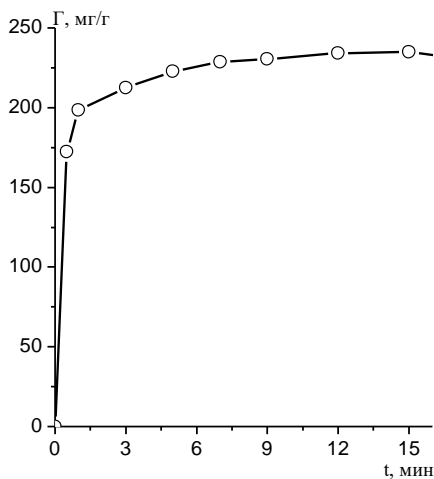


Рис. 3. Кинетика сорбции ПАВ на СОРБЕНТЕ-1 при 25 °С

Согласно рисунку 3, сорбция ПАВ на этом АУ при интенсивном перемешивании протекает очень быстро. Так, время полусорбции не превышает 1 мин, а предельное значение адсорбции достигается уже через 10 мин. Эти результаты согласуются с механизмом адсорбции ионогенных и неионогенных ПАВ, предложенным в работе [5] на основании изучения строения адсорбционных слоев методом пьезоэлектрического микровзвешивания.

Исходя из описанного механизма, уже в области малых концентраций, более низких, чем критические концентрации мицеллообразования (ККМ), происходит агрегирование молекул ПАВ на поверхности с образованием «островков», лишь частично покрывающих твердую поверхность. Возможность формирования ассоциатов в адсорбционном слое на гидрофобной углеродной поверхности показана и прямыми калориметрическими измерениями [6]. Именно мицеллярный характер удерживания ПАВ на угольных сорбентах и объясняет увеличение адсорбции этих соединений из растворов с концентрацией большей, чем ККМ.

Из данных рисунка 4 следует, что повышение температуры до 60 °С приводит к закономерному снижению адсорбции, обусловленному экзотермическим характером данного процесса. Однако различие в предельных величинах адсорбции при различных температурах не превышает 15 мг/г. Возможно, в данном случае, как было показано в работе [7] при очистке высококонцентрированных вод, с ростом температуры имеет место улучшение кинетики сорбции, связанное с перестройкой молекул в растворе, разрушением ассоциатов воды и молекул ПАВ и снижением вязкости растворов.

Наиболее адекватной моделью для описания адсорбции натрия лаурилсульфата на угольных сорбентах является теория Ленгмюра. Так, выборочный коэффициент корреляции (R^2) для уравнения

Ленгмюра близок к единице и составляет 0,999 (табл. 2), что свидетельствует о линейности данной зависимости. Небольшая разница в предельных величинах адсорбции, как было показано выше, обусловлена влиянием двух конкурирующих факторов – термодинамического, связанного с экзотермичностью процесса адсорбции, и кинетического. Существенное изменение константы K_L , характеризующей взаимодействие адсорбент – адсорбат, указывает на предпочтительность проведения адсорбции при 25 °С.

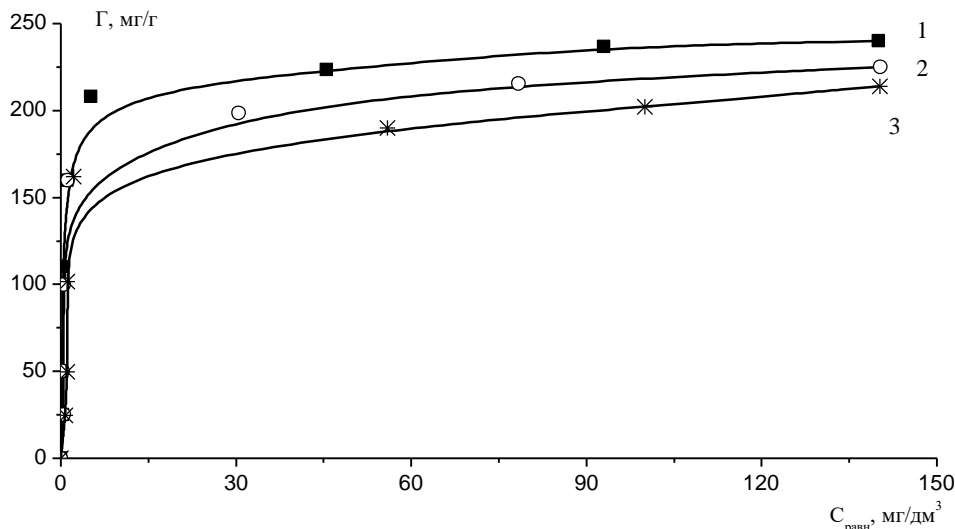


Рис. 4. Изотермы сорбции ПАВ на ОУ-А при 25 (1), 40 (2) и 60 °С (3)

Таблица 2

Константы уравнений Ленгмюра и Фрейндлиха для адсорбции ПАВ на образце СОРБЕНТ-1 при различных температурах

Температура, °С	Уравнение Ленгмюра			Уравнение Фрейндлиха		
	K_L , дм ³ /г	Γ_∞ , мг/г	R^2	α	$\beta \cdot 10^2$	R^2
25	0,80	240	0,999	130,5	13,68	0,848
40	0,47	225	0,999	127,7	11,22	0,869
60	0,31	215	0,980	120,5	12,57	0,810

Выводы. Проведенные исследования показали эффективность использования угольной очистки воды от ПАВ с концентрациями от 100 до 1000 мг/дм³. При введении модифицированных угольных сорбентов в раствор по принципу «углевания» предельные величины адсорбции при 25 °С составляют 240 мг/г и достигаются всего за 10 мин. Извлечение ПАВ из воды при этом производится практически полностью (~ 97 %).

ЛИТЕРАТУРА

1. Проданчук, М.Г. Поверхнево-активні речовини в агропромисловому комплексі: еколого-гігієнічні аспекти / М.Г. Проданчук, І.В. Мудрий. – Киев: Наукова думка, 2000. – 128 с.
2. Активные угли из отходов переработки древесины при очистке сточных вод от поверхностно-активных веществ / А.О. Еремина [и др.] // Журнал прикладной химии. – 2004. – № 5. – С. 779 – 782.
3. Лурье, Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод / Ю.Ю. Лурье. – М.: Химия, 1984. – 448 с.
4. Коллоидная химия: учеб. пособие / Л.Р. Пальтиель [и др.]. – СПб.: СЗТУ, 2004. – 68 с.
5. Очистка высококонцентрированных сточных вод с использованием отработанного активированного угля / В.И. Корчагин [и др.] // Журнал прикладной химии. – 2005. – Т. 78, № 9. – С. 1479 – 1481.
6. О строении адсорбционного слоя поверхностно-активных веществ на границе раствор – твердое тело / В.Д. Должикова [и др.] // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. Коллоидная химия. – 1998. – Т. 39, № 6. – С. 408 – 412.
7. Адсорбция растворенных веществ из воды / А.М. Когановский [и др.]. – Киев: Наукова думка, 1977. – 223 с.

Поступила 23.10.2007