ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

Ученые записки Крымского федерального университета имени В. И. Вернадского
Биология. Химия. Том 8 (74). 2022. № 1. С. 224–235.

УДК 628.16.081.32

СРАВНЕНИЕ СОРБЦИОННОЙ АКТИВНОСТИ РАЗЛИЧНЫХ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ

Работягов К. В.[1], Ратушная А. Д.[1], Бахтин А. С.[2]

[1]Институт биохимических технологий, экологии и фармации (структурное подразделение) ФГАОУ ВО «КФУ им. В.И. Вернадского», Симферополь, Республика Крым, Россия
[2]Институт "Академия строительства и архитектуры" (структурное подразделение) ФГАОУ ВО «КФУ им. В. И. Вернадского», Симферополь, Республика Крым, Россия
E-mail: kotofey2002@mail.ru

Изучено поглощение из водного раствора красителя метиленового голубого активными углями, полученными из различного растительного сырья, в том числе из кокосового волокна, из каменного и бурого углей. Проведено сравнение эффективности сорбентов между собой и с материалами, полученными при переработке изношенных автомобильных покрышек. Рассчитаны зависимости сорбционной активности от концентрации красителя и времени сорбции.
Ключевые слова: активный уголь, сорбент.

ВВЕДЕНИЕ

Внедрение новых стандартов оценки качества воды для бытового потребления привело к изменению подходов в её очистке [1]. Одним из важных пунктов, стала очистка от органических соединений любого типа, независимо от способа их попадания в воду. На различных стадиях производственного цикла для этой цели применяются сорбенты, в роли которых выступают, как природные минеральные, так и искусственно получаемые вещества. Наилучшими показателями обладают активные угли, что делает задачу их производства и стандартизации достаточно актуальной.

Чаще всего в качестве сырья используется древесина лиственных пород деревьев. Кроме активного угля получаются сопутствующие продукты, что несколько повышает рентабельность производства. Однако у процесса переработки древесины есть ряд недостатков, что побуждает к поиску новых источников сырья. В частности, используются растительные отходы: стружка, опилки, шелуха, имеющие низкую себестоимость. Внимание привлекают различные ископаемые: угли, торф, позволяющие получить угли высокого качества. Особый интерес вызывает различное вторичное сырьё, обладающее одновременно низкой себестоимостью и высоким качеством получаемых сорбентов [2].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В работе использованы угли активные: КАУ-11 (кокосовый); МАУ-11 (бурый уголь, лигнит); МАУ-11 (каменный уголь); ОУ-В (древесный берёзовый); СПДК-2 (древесный); Экстрасорб-101 (древесный берёзовый). Краситель метиленовый голубой.

Гранулограммы образцов выполнены на анализаторе Partica LA-960, HORIBA методом лазерной дифракции в водной суспензии с ультразвуковым перемешиванием.

Измерение оптической плотности водных растворов проводилось на фотометре «ЭКСПЕРТ-003» при длине волны λ=525 нм согласно ГОСТ 4453-74 [3]. Сорбционные свойства образцов определяли фотоколориметрическим методом. Для этого к модельному раствору с концентрациями метиленового голубого 6, 9, 12 мг/л добавляли исследуемые материалы (0,1 г на 25 мл) и перемешивали их в течение 3, 6, 9 и 12 мин. Значения остаточных концентраций красителя были рассчитаны на основе построенного калибровочного графика.

На основании экспериментов были вычислены адсорбционная активность (*АА*) и эффект очистки (*ЭО*) по формулам (1) и (2):

$$AA = \frac{(C_1 - C_2) \cdot W}{m} \quad (1)$$

$$ЭО = \frac{(A_1 - A_2) \cdot 100}{A_1} \quad (2)$$

где C_1 и C_2– исходная и конечная концентрации красителя, мг/л;
W – объём раствора, дм^3;
m – масса сорбента, г;
A_1 и A_2 – исходная и конечная оптические плотности растворов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты анализа проб при различных концентрациях и временах экспозиции (t) приведены в таблицах 1 и 2:

Таблица 1

Значения оптической плотности (А) растворов при λ=525 нм

t, мин	Марка угля								
	КАУ-11			МАУ-11			МАУ-12		
	Начальная концентрация раствора, мг/л								
	6	9	12	6	9	12	6	9	12
3	0,029	0,066	0,085	0,022	0,018	0,022	0,020	0,014	0,017
6	0,036	0,068	0,088	0,023	0,020	0,024	0,023	0,018	0,018
9	0,040	0,069	0,089	0,025	0,025	0,026	0,025	0,014	0,020
12	0,050	0,066	0,091	0,027	0,027	0,027	0,027	0,019	0,021

Таблица 2

Значения оптической плотности (А) растворов при λ=525 нм

t, мин	Марка угля								
	ОУ-В			Экстрасорб-1			СПДК-2		
	Начальная концентрация раствора, мг/л								
	6	9	12	6	9	12	6	9	12
3	0,035	0,022	0,034	0,058	0,045	0,045	0,010	0,022	0,037
6	0,036	0,024	0,037	0,052	0,041	0,046	0,025	0,030	0,039
9	0,037	0,028	0,038	0,043	0,031	0,047	0,027	0,034	0,041
12	0,038	0,030	0,040	0,055	0,026	0,031	0,030	0,038	0,046

Результаты гранулометрического анализа углей приведены в таблице 3:

Таблица 3

Содержание гранул различных размеров (d) в образцах углей

	Доля гранул, % объёмн.					
d, мкм	КАУ-11	МАУ-11	МАУ-12	ОУ-В	Экстрасорб-1	СПДК-2
3,0	0,16	0,00	0,16	0,00	0,00	0,00
3,4	0,26	0,00	0,28	0,00	0,00	0,13
3,9	0,41	0,13	0,46	0,00	0,21	0,24
4,5	0,65	0,25	0,72	0,00	0,44	0,43
5,1	1,00	0,46	1,10	0,00	0,85	0,75
5,9	1,47	0,78	1,61	0,10	1,53	1,24
6,7	2,07	1,23	2,21	0,18	2,54	1,96
7,7	2,76	1,82	2,85	0,30	3,83	2,89
8,8	3,45	2,47	3,45	0,50	5,22	3,98
10,1	4,10	3,14	3,94	0,78	6,54	5,17
11,6	4,67	3,81	4,29	1,20	7,71	6,42
13,2	4,93	4,21	4,32	1,75	8,06	7,31
15,1	4,85	4,28	4,07	2,40	7,53	7,66
17,4	4,55	4,08	3,68	3,06	6,40	7,50
19,9	4,18	3,76	3,30	3,60	5,12	7,00
22,8	3,90	3,45	3,05	3,91	4,01	6,41
26,1	3,80	3,23	3,00	3,96	3,18	5,87
29,9	3,91	3,14	3,16	3,82	2,63	5,40
34,3	4,23	3,18	3,51	3,58	2,28	4,97
39,2	4,78	3,37	4,08	3,41	2,12	4,56
44,9	5,48	3,74	4,82	3,42	2,15	4,16
51,5	6,04	4,18	5,55	3,52	2,25	3,68
59,0	6,21	4,60	6,06	3,70	2,39	3,13

Продолжение таблицы 3

d, мкм	КАУ-11	МАУ-11	МАУ-12	ОУ-В	Экстрасорб-1	СПДК-2
67,5	5,81	4,92	6,17	3,89	2,54	2,54
77,3	5,09	5,09	5,94	4,03	2,63	1,96
88,6	3,96	5,03	5,23	4,11	2,66	1,43
101	2,68	4,66	4,10	4,07	2,57	0,98
116	1,63	4,08	2,91	3,86	2,35	0,65
133	1,01	3,64	2,05	3,80	2,16	0,45
152	0,65	3,27	1,43	3,78	1,97	0,33
174	0,43	2,87	0,98	3,71	1,75	0,24
200	0,30	2,42	0,66	3,53	1,50	0,19
229	0,22	1,92	0,43	3,19	1,23	0,14
262	0,17	1,42	0,26	2,71	0,96	0,11
300	0,00	0,79	0,00	2,20	0,53	0,00
344	0,00	0,44	0,00	1,78	0,00	0,00
394	0,00	0,00	0,00	1,48	0,00	0,00
451	0,00	0,00	0,00	1,28	0,00	0,00

По результатам измерений были построены графики зависимости адсорбционной активности (Рис. 1–6) и эффекта очистки (Рис. 7–12).

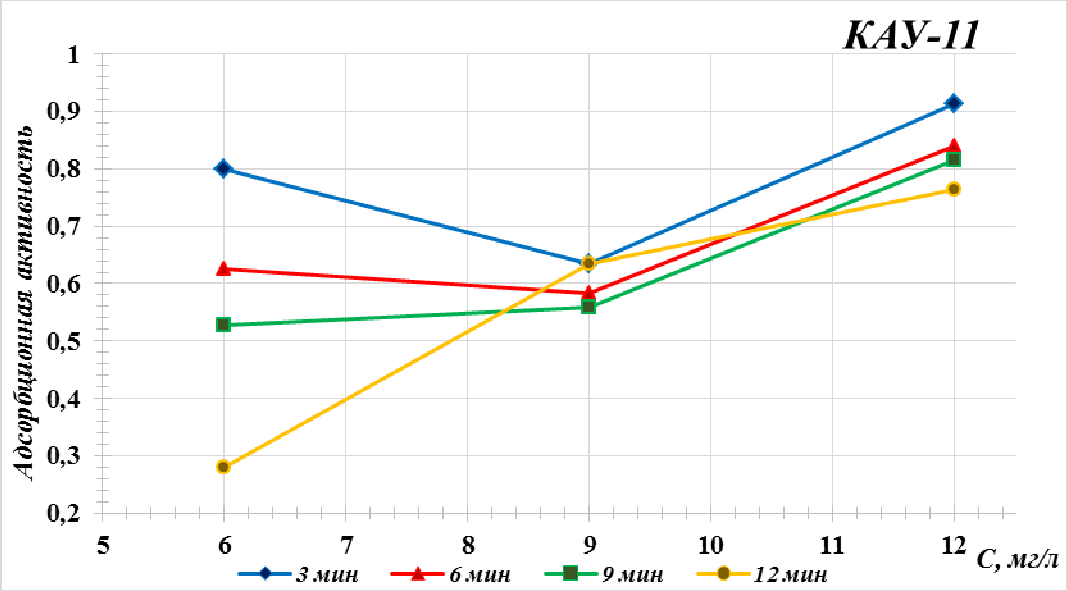

Рис. 1. График зависимости адсорбционной активности от концентрации при различных экспозициях для КАУ-11.

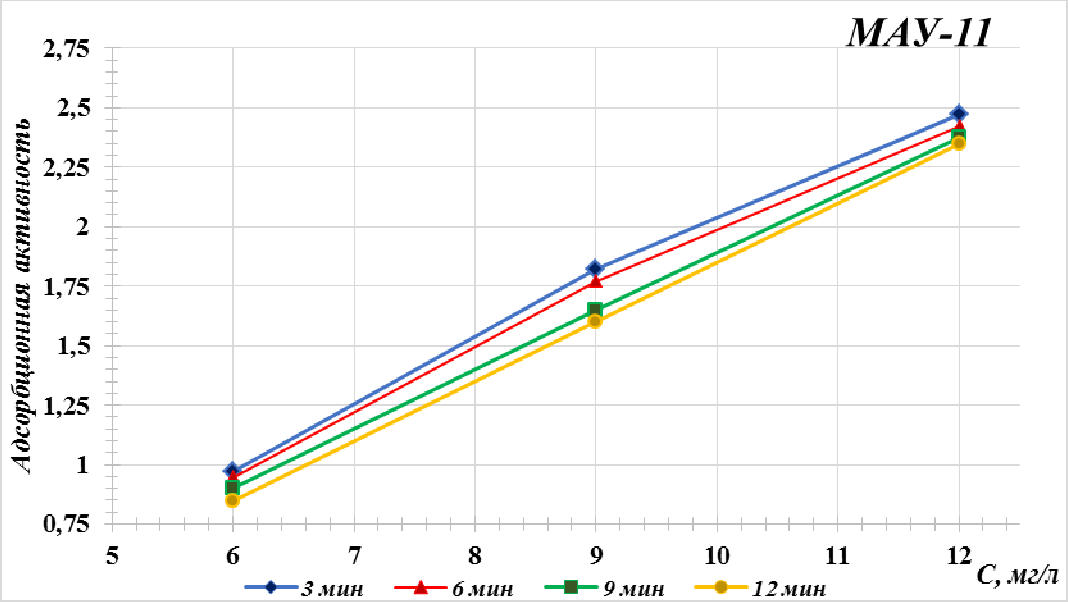

Рис. 2. График зависимости адсорбционной активности от концентрации при различных экспозициях для МАУ-11.

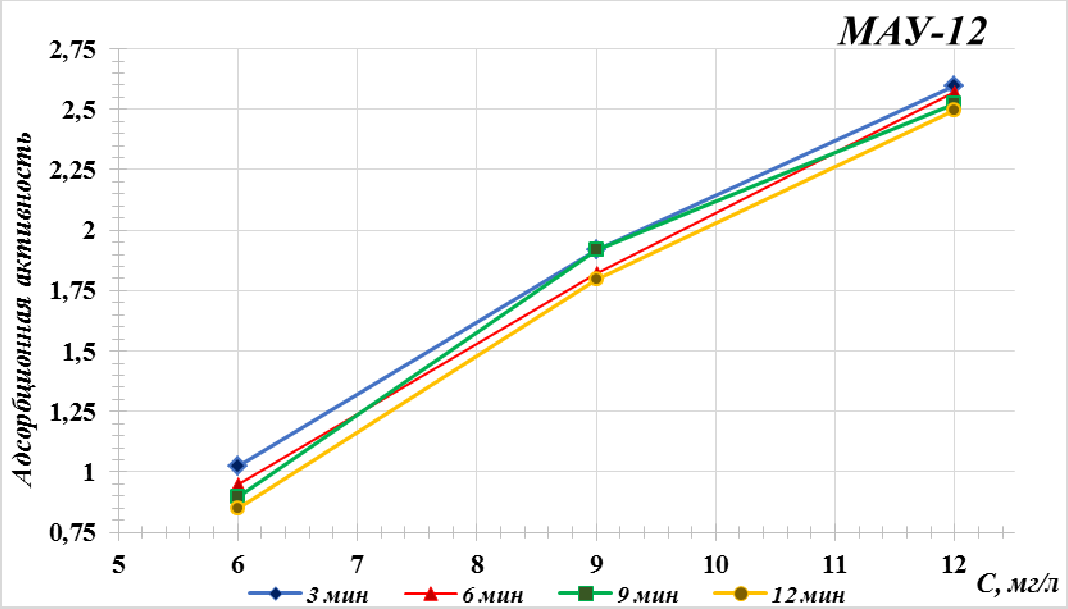

Рис. 3. График зависимости адсорбционной активности от концентрации при различных экспозициях для МАУ-12.

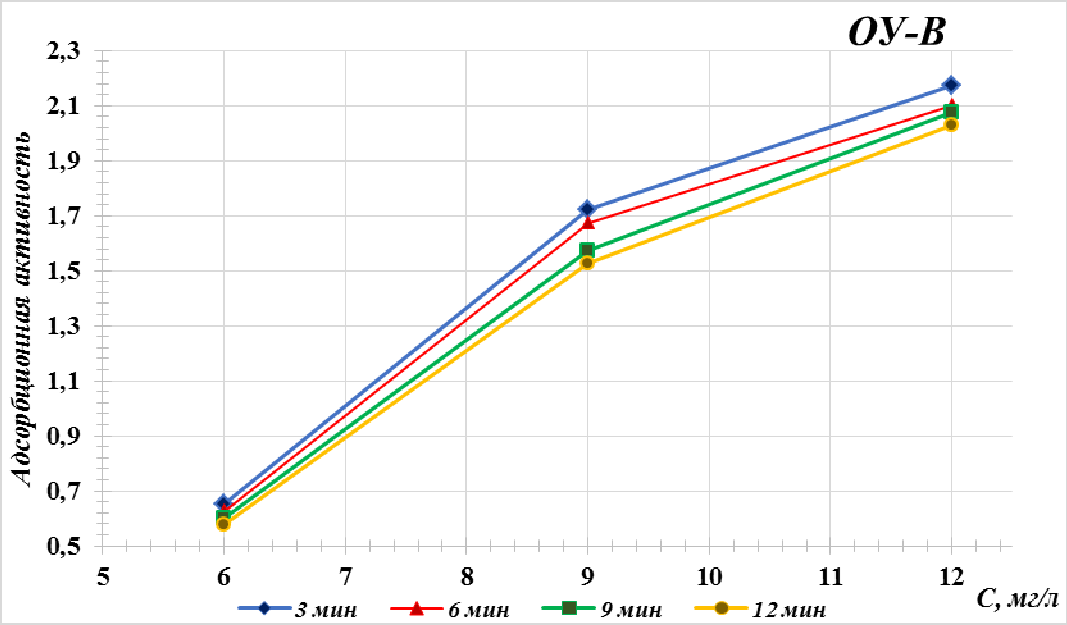

Рис. 4. График зависимости адсорбционной активности от концентрации при различных экспозициях для ОУ-В.

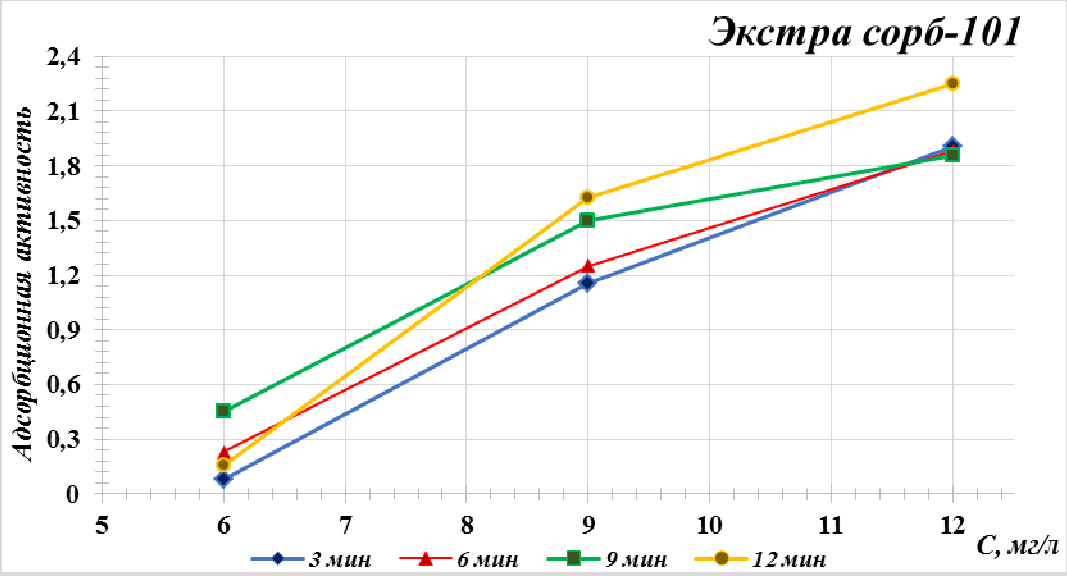

Рис. 5. График зависимости адсорбционной активности от концентрации при различных экспозициях для Экстрасорб-101.

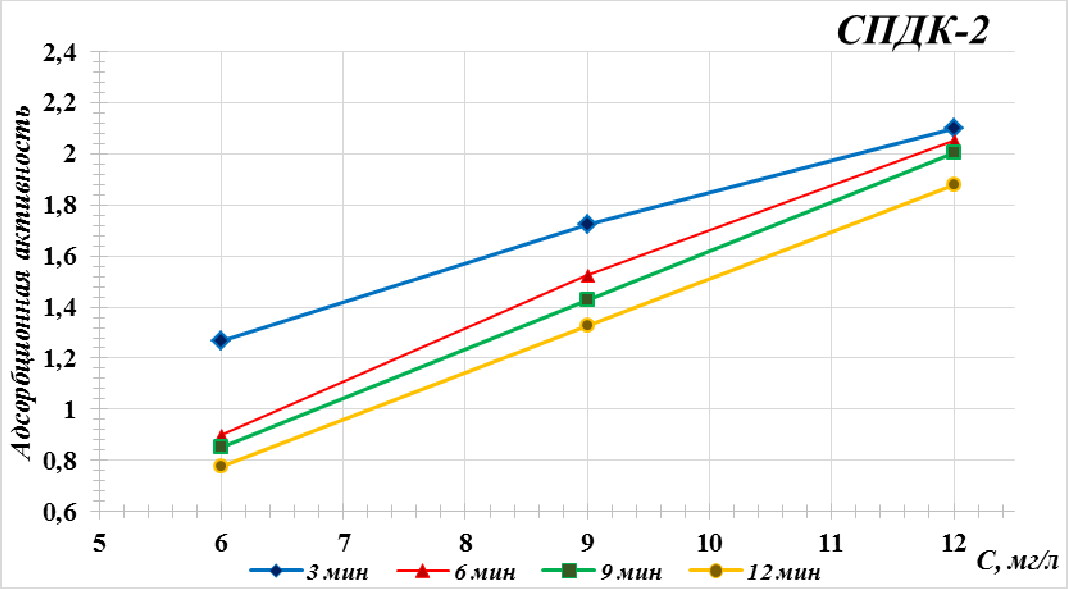

Рис. 6. График зависимости адсорбционной активности от концентрации при различных экспозициях для СПДК-2.

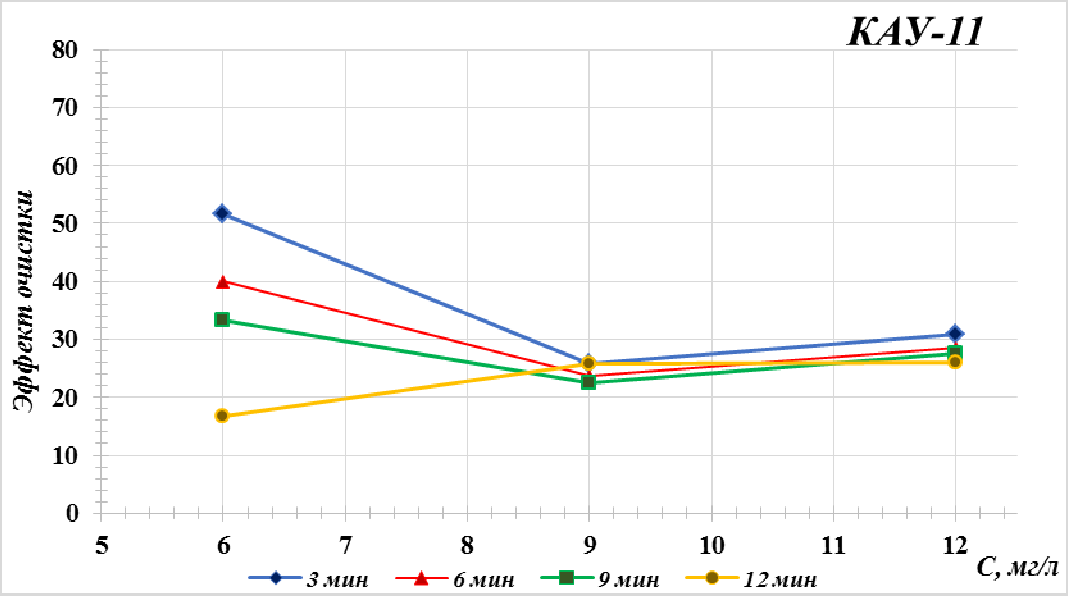

Рис. 7. Зависимость эффекта очистки КАУ-11 от концентрации модельного раствора и времени.

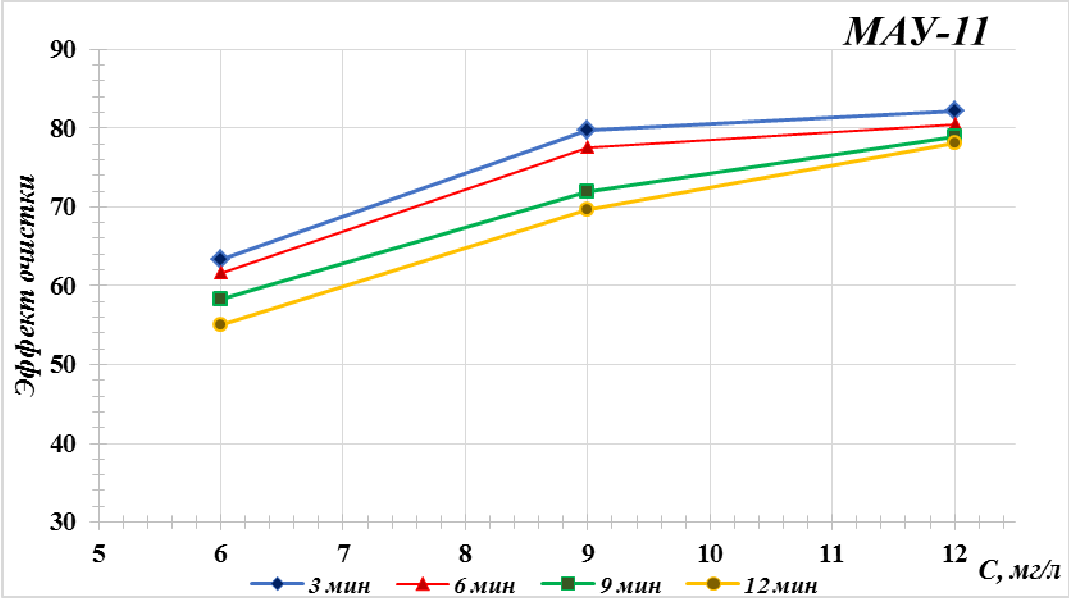

Рис. 8. Зависимость эффекта очистки МАУ-11 от концентрации модельного раствора и времени.

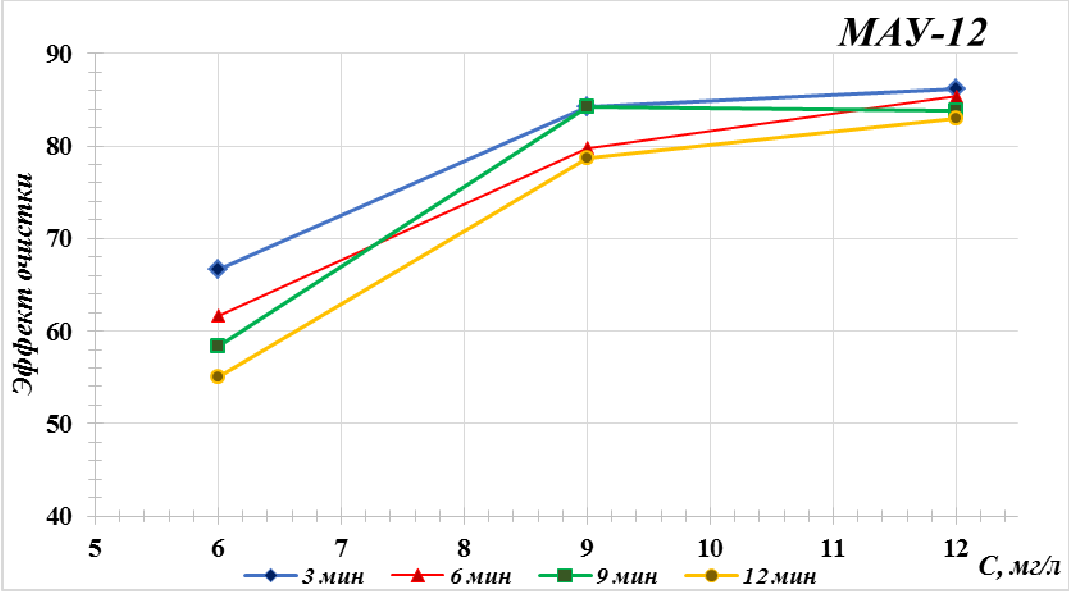

Рис. 9. Зависимость эффекта очистки МАУ-12 от концентрации модельного раствора и времени.

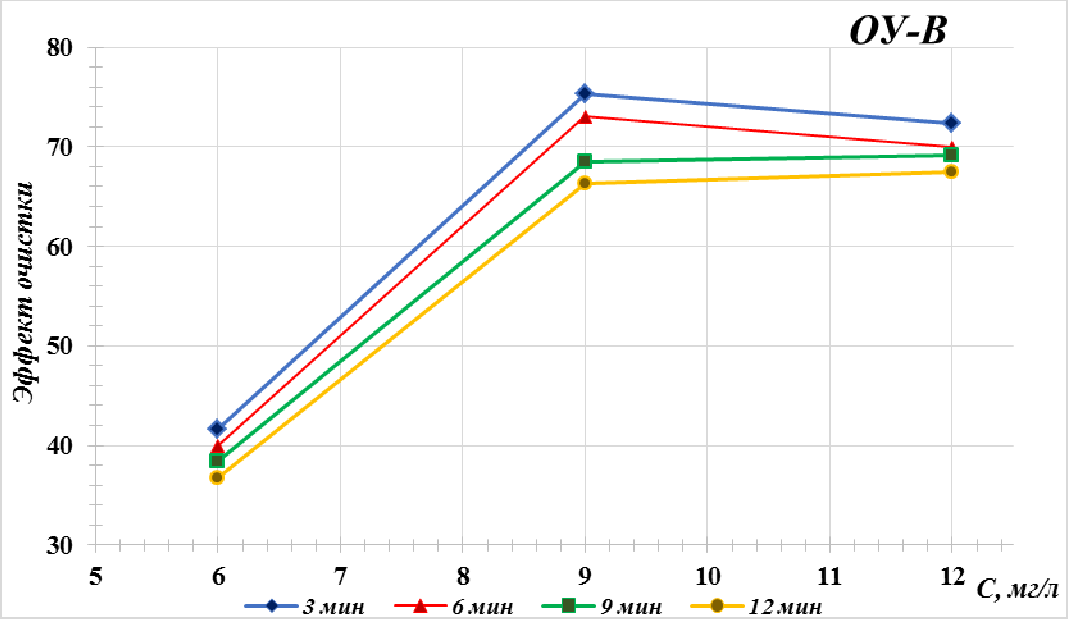

Рис. 10. Зависимость эффекта очистки ОУ-В от концентрации модельного раствора и времени.

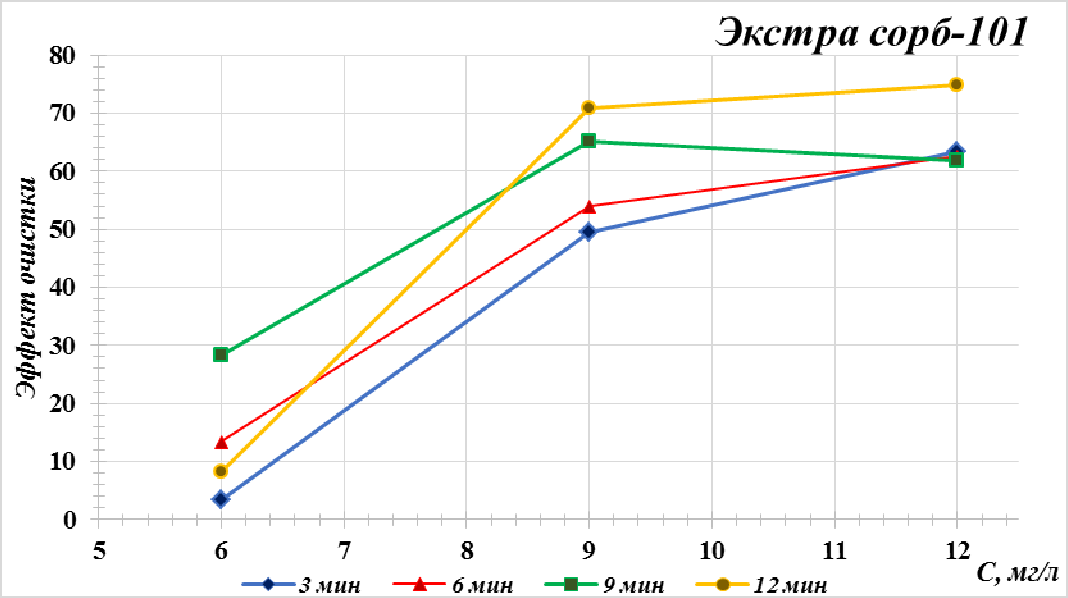

Рис. 11. Зависимость эффекта очистки Экстрасорб-101 от концентрации модельного раствора и времени.

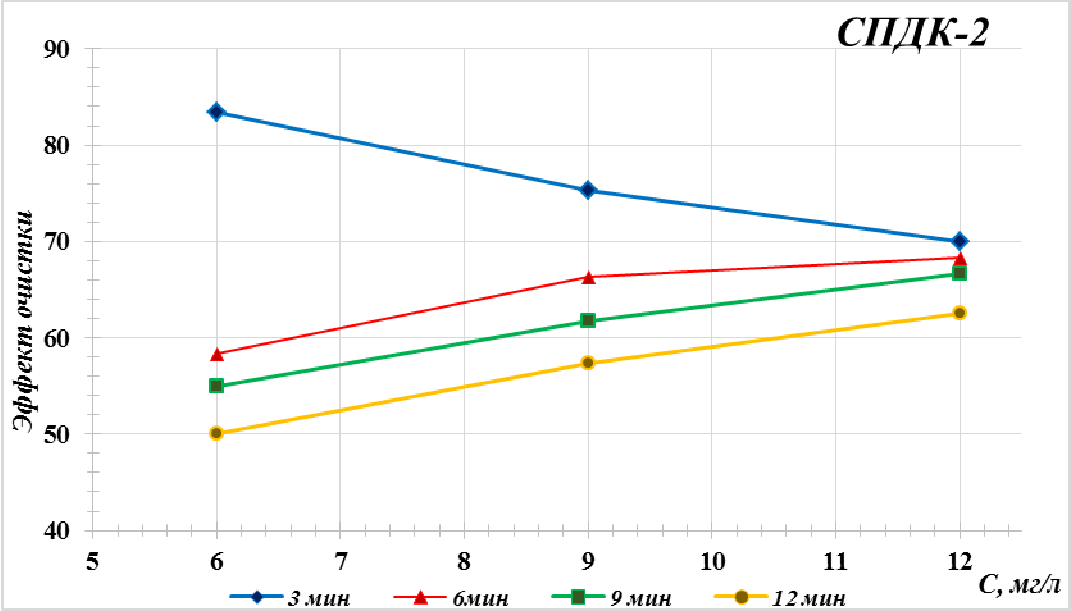

Рис. 12. Зависимость эффекта очистки СПДК-2 от концентрации модельного раствора и времени.

Образцы, полученные из ископаемого сырья (Рис. 2, 3.), показали ожидаемо высокие результаты. Это особенно заметно при низких концентрациях красителя – достигаются значения АА, близкие к единице. Кроме того, КАУ-11 (Рис. 1.), хоть и имеет неоднородность помола, близкую к МАУ-12 (Табл. 3.), в отличие него склонен к образованию устойчивого светопоглощающего коллоидного раствора, который разрушается только при увеличении в 1,5–2 раза концентрации красителя, либо при добавлении в раствор коагулянтов. Как следствие, характер зависимости АА от концентрации для КАУ-11 не имеет линейной зависимости, за исключением 12-ти минутной экспозиции, что может быть обусловлено достижением равновесия в системе.

Для углей ОУ-Б и Экстрасорб-101 характер зависимости АА от концентрации метиленового голубого так же отличается от линейной. Но в данном случае это объясняется меньшими значениями адсорбционной ёмкости препаратов из растительного сырья в сравнении с образцами из минерального [4].

Исключение составляет СПДК-2, сравнимый с МАУ-11 и МАУ-12, получаемыми из ископаемых углей. Такой результат может быть объяснен тем, что СПДК-2 при изготовлении проходит двойную термообработку, что приводит к увеличению удельной поверхности угля.

Наличие значительного количества глобул размером менее 15 мкм в образце КАУ-11 (Табл. 3.) позволяет достичь существенного увеличения ЭО, в сравнении с древесными углями (Рис. 10, 11.) при малых экспозициях и концентрациях метиленового голубого, что может быть объяснено существенной суммарной

величиной их поверхности. Однако это преимущество быстро исчезает (Рис. 7.) при увеличении концентрации красителя, как следствие меньшей сорбционной ёмкости кокосового угля, возможно из-за меньшей пористости.

Похожим образом при низких концентрациях сорбата и коротком времени экспозиции ведёт себя и образец СПДК-2 (Рис. 12.), так же имеющий значительную долю глобул малого размера. Но для него значение пористости имеет большее значение, что приводит к большему ЭО и меньшей зависимости величины ЭО от концентрации метиленового голубого.

В целом, высокосортные активные угли (Рис. 8, 9, 12.) ведут себя аналогично – зависимость ЭО от концентрации красителя, близка к линейной. Угли, полученные из древесины (Рис. 10, 11.) сравнимы с ними лишь при высоких концентрациях сорбата. Низкое значение ЭО для ОУ-В и Экстрасорб-101 при малых концентрациях красителя может быть обусловлено либо малой скоростью процесса сорбции, либо десорбцией не удалённых продуктов пиролиза древесины и смолистых веществ, поглощающих свет с λ=525 нм. Величины адсорбционной активности и эффекта очистки для активных углей их древесины сопоставимы с сорбентами, полученными при переработке различными методами изношенных резинотехнических изделий [2].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Активированные угли, полученные из ископаемого сырья, проявляют более высокую сорбционную активность в сравнении с материалами, полученными при переработке растительного сырья, что может быть связано с большими значениями величины удельной поверхности.
2. Дополнительная активация древесного угля обработкой водяным паром делает возможным его применение для удаления сорбатов органической природы.
3. При окончательном выборе сорбентов решающую роль могут сыграть доступность сырья и технологии производства, а не способность к поглощению, ввиду относительной близости значений.

Список литературы

1. Санитарные правила и нормы СанПиН 1.2.3685-21 "Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания".
2. Работягов К. В. Сравнение эффективности утилизационных пористых углеродных материалов и древесного активного угля / Работягов К. В., Сютра Ю. Н. // Учёные записки Крымского федерального университета имени В. И. Вернадского. Биология. Химия. – 2021. – Том 7 (73), № 4. – С. 265–276.
3. ГОСТ 4453-74 ГОСТ 4453-74. Уголь активированный, осветляющий, порошкообразный. Технические условия.
4. Углеродные адсорбенты (активные угли) // Новый справочник химика и технолога. Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ. Ч. I. – С.-Пб.: АНО НПО «Мир и Семья», АНО НПО «Профессионал», 2002. – С. 503–659.

COMPARISON OF SORPTION ACTIVITY OF DIFFERENT ACTIVE CARBONS

Rabotyagov K. V., Ratushnaya A. D., Bakhtin A. S.

V. I. Vernadsky Crimean Federal University, Simferopol, Crimea, Russian Federation
E-mail: kotofey2002@mail.ru

The absorption of methylene blue dye from an aqueous solution by active carbons was studied. Coals are obtained from wood, hard and brown coal, coconut fiber. Based on the results of dye absorption, the values of adsorption activity and the purification effect are calculated. The homogeneity of coal grinding and its relationship with the intensity of dye absorption have been studied. It was found that the presence of particles of particularly small size can lead to the formation of a stable colloidal solution. The suspension is destroyed by increasing the concentration of the dye or adding an anticoagulant. It is shown that the presence of a large number of small particles (with a diameter of less than 15 micrometers) increases the cleaning effect. At the same time, sorbents from charcoal are much inferior to sorbents from coal or brown coal. For high-grade coals, there is a linear dependence of the scrubbing effect on the concentration of methylene blue. This is due to the high speed of the adsorption process and the rapid onset of adsorption equilibrium. A particular advantage is observed at high values of sorbate concentrations. It is important that UIA-11 and UIA-12 coals do not contain resin products that can contaminate the aqueous solution.

Additional activation of SPDK-2 charcoal increases its porosity and adsorption activity. As a result, the cleaning effect increases. Also, the measured properties of the sorbent are less dependent on the concentration of the dye. According to the properties of SPDK-2, it is close to the sorbent obtained from fossil coals. The proximity of quantitative indicators can lead to the fact that the availability of raw materials for the production of active carbons and the profitability of their production will be more important for the consumer than their sorption properties.

For OU-B and Extrasorb-101 coals, the dependence of adsorption activity on the concentration of methylene blue differs from the linear one. This may be due to the lower value of the adsorption capacity of coals from vegetable raw materials. Sorbent KAU-11, obtained from coconut fiber has the lowest rates.

***Keywords*:** porous carbon material, sorbent.

References

1. SanPiN 1.2.3685-21. Hygienic standards and requirements for ensuring the safety and (or) harmlessness of environmental factors for humans. *(in Russ.)*
2. Rabotyagov K. V., Syutra Y. N. Comparison of the efficiency of recyclable porous carbon materials and charcoal. *Scientific notes of the Crimean Federal University named after V. I. Vernadsky. Biology. Chemistry.* **7 (73),** 4, 265 (2021). *(in Russ.)*
3. GOST 4453-74. Activated carbon, brightening, powdery. Technical conditions. *(in Russ.)*
4. Carbon adsorbents (active coals), New reference book of chemists and technologists. Raw materials and industrial products of organic and inorganic substances. B. 1-st. – S.-Pb.: ANO NPO "Peace and Family", ANO NPO "Professional", P. 503 (2002). *(in Russ.)*