

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ / PHYSICAL CHEMISTRY

DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2023.130.23>

АДСОРБЦИЯ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

Научная статья

Тимошук И.В.^{1,*}, Беляева О.В.², Горелкина А.К.³, Голубева Н.С.⁴, Иванова Л.А.⁵, Гора Н.В.⁶¹ ORCID : 0000-0002-1349-2812;² ORCID : 0000-0003-3030-9140;³ ORCID : 0000-0002-3782-2521;⁴ ORCID : 0000-0002-2188-8331;⁵ ORCID : 0000-0002-4103-8780;⁶ ORCID : 0000-0002-6055-8570;^{1, 2, 3, 4, 5, 6} Кемеровский государственный университет, Кемерово, Российская Федерация

* Корреспондирующий автор (irina_190978[at]mail.ru)

Аннотация

Низкая санитарная надежность поверхностных водотоков обусловлена в настоящее время сбросами недостаточно очищенных сточных вод химических, металлургических предприятий, разрезов, ведущих открытую разработку угля. Одним из контаминантов является нитробензол. Исследовано равновесие адсорбции нитробензола на активных углях марок АГ-5, АГ-ОВ-1, АБГ. Определены закономерности и особенности процесса адсорбции нитробензола на активных углях (АУ). На основе теорий мономолекулярной адсорбции Фрейндлиха и Ленгмюра, обобщенной теории многослойной адсорбции С. Брунауэра, П. Эммета и Э. Теллера и теории объемного заполнения микропор Дубинина-Радушкевича установили основные адсорбционные параметры. По результатам исследований рекомендован сорбент с наилучшими адсорбционными свойствами по отношению к нитробензолу – АГ-5.

Ключевые слова: адсорбция, активные угли, нитробензол, сточные воды.

ADSORPTION OF NITROGEN COMPOUNDS

Research article

Timoshchuk I.V.^{1,*}, Belyaeva O.V.², Gorelkina A.K.³, Golubeva N.S.⁴, Ivanova L.A.⁵, Gora N.V.⁶¹ ORCID : 0000-0002-1349-2812;² ORCID : 0000-0003-3030-9140;³ ORCID : 0000-0002-3782-2521;⁴ ORCID : 0000-0002-2188-8331;⁵ ORCID : 0000-0002-4103-8780;⁶ ORCID : 0000-0002-6055-8570;^{1, 2, 3, 4, 5, 6} Kemerovo State University, Kemerovo, Russian Federation

* Corresponding author (irina_190978[at]mail.ru)

Abstract

Low sanitary safety of surface water courses is currently caused by discharges of insufficiently treated wastewater from chemical, metallurgical and opencast coal mines. One of the contaminants is nitrobenzene. The adsorption equilibrium of nitrobenzene on active carbons of brands AG-5, AG-OV-1, ABG is studied. The regularities and specifics of nitrobenzene adsorption process on active carbons (AC) are determined. Based on the Freundlich and Langmuir monomolecular adsorption theories, the generalized multilayer adsorption theory by S. Brunauer, P. Emmet and E. Teller and the Dubinin-Radushkevich volumetric micropore filling theory the basic adsorption parameters were determined. The sorbent with the best adsorption properties with respect to nitrobenzene – AG-5 was recommended based on the results of the research.

Keywords: adsorption, active carbon, nitrobenzene, waste water.

Введение

В настоящее время в ресурсориентированных регионах значительно выражены экологические проблемы. Снижение санитарной надежности водных поверхностных источников обусловлено сложными гидрологическими, гидрогеологическими и климато-географическими условиями, природными условиями формирования качества вод, низкой степенью реализации природоохранных мероприятий и неэффективностью применяемых методов очистки сточных вод. Кузбасс относится к крупнейшему территориально-производственному комплексу России, развитию индустриальному региону, на площадках которого размещено значительное количество разрезов, ведущих открытую разработку угля, химических, фармацевтических, металлургических предприятий с высокой степенью концентрации промышленных объектов в юго-западной и западной частях области, являющихся источником интенсивного загрязнения главного водотока области – реки Томь техногенными химическими соединениями.

На территории Кемеровской области – Кузбасса действует 96 угольных компаний. Добыча угля сопровождается регрессом и отчуждением поверхностного слоя не только на территориях разрезов, но и на прилегающих природных территориях. В биосфере нарушаются геохимические потоки, в том числе в биологический круговорот включаются значительные количества токсичных элементов. Существуют риски переноса контаминантов вместе с частицами пыли, сдуваемой ветрами с отвалов вскрышных пород. Велика вероятность химического загрязнения почв вследствие

распространения водных и воздушных миграционных потоков в биосфере. В настоящее время на площади, подвергшейся деградации, в области приходится 90 тыс. га. За последнее столетие территория Кузбасса претерпела настолько сильное техногенное преобразование, что является антропогенным ландшафтом с поверхностными водотоками, относящимися преимущественно к 3 и 4 классам качества воды [1], [2]. Например, нитробензол, применяемый как исходный продукт для получения взрывчатых веществ, в производстве анилина и других красителей, мыла, в парфюмерной промышленности в качестве пахучего вещества, обладающий сильным токсическим действием, относится к 3 классу опасности. Он токсичен, проникая через кожу, оказывает сильное действие на центральную нервную систему, нарушает обмен веществ, вызывает заболевания печени, окисляет гемоглобин в метгемоглобин.

Для восстановления и экологической реабилитации водного объекта, характеризующегося выраженным антропогенным загрязнением, необходимо применение инновационных и экономически целесообразных способов очистки стоков [3], [4], [5], [6].

Перспективным направлением в области очистки сточных вод является процесс адсорбции с использованием адсорбентов различной природы, в том числе углеродных материалов.

Целью исследований является установление закономерностей и особенностей процесса адсорбции нитробензола на АУ марок АГ-5, АГ-ОВ-1, АБГ для создания экологически безопасных адсорбционных технологий.

Методы и принципы исследования

Объектами исследования являлись: промышленные гранулированные АУ марок АГ-5 и АГ-ОВ-1 (с применением каменноугольного сырья, производитель НПО «Сорбент», г. Пермь) и дробленый АУ марки АБГ (буроугольный полукокс, НПО «Карбоника», Красноярск); модельные водные растворы нитробензола в интервале концентраций от $1.0 \cdot 10^{-3}$ ммоль/дм³ до насыщенного раствора.

Определение содержания нитробензола проводилось по собственному поглощению раствора при $\lambda = 269$ нм и толщине слоя 1 см на спектрофотометре СФ-2000. Диапазон определяемых концентраций нитробензола составил 1.0 – 15.0 мг/дм³, погрешность определения 10%. При концентрации выше 15.0 мг/дм³ проводилось необходимое разбавление, коэффициент разбавления подбирался для каждого раствора индивидуально.

Выполнено адсорбционное извлечение нитробензола из водных модельных растворов в статических условиях на АУ, отличающихся техническими характеристиками (таблица 1) и способом получения.

Адсорбция нитробензола из водных растворов на подготовленных образцах осуществлялась при периодическом перемешивании в течение 24 часов в статических изотермических условиях (20 ± 1 °С). Величину адсорбции (a , ммоль/г) для исследуемых сорбентов определенной массы (m , г) устанавливали по разности исходной (C_0 , ммоль/дм³) и равновесной (C_p , ммоль/дм³) концентраций нитробензола в водном растворе определенного объема (V , дм³):

$$a = (C_0 - C_p) * V / m \quad (1)$$

По результатам эмпирического исследования получены изотермы адсорбции нитробензола (рисунок 1), форма которых характеризуются как классическая и согласно классификации Гильса изотермы отнесены к классу Ленгмюра (L).

Таблица 1 - Технические характеристики активных углей

DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2023.130.23.1>

Марка АУ	АГ-ОВ-1	АГ-5	АБГ
Производитель	НПО «Сорбент», г.Пермь	НПО «Сорбент», г.Пермь	НПО «Карбоника Ф», г.Красноярск
Размер частиц,мм	1,5-2,8	1-1,5	0,1-3
Сырье	каменный уголь марки КС, лесохимическая и коксохимическая смола	каменный уголь марки Д, лесохимическая и коксохимическая смола	буроугольный полукокс
Объем пор, см ³ /г			
Макро-	0,58	0,529	0,84
Мезо-	0,22	0,058	0,25
Микро-	0,21	0,269	0,03
Объем пор суммарный, см ³ /г	1,03	0,95	0,57
Плотность насыпная, г/см ³	0,54	0,47	0,50

Основные результаты

Установлено, что адсорбционная способность исследуемых сорбентов по отношению к нитробензолу уменьшается следующим образом: АГ-5>АГ-ОВ-1>АБГ (рис. 1). Для аналитического описания экспериментальных

изотерм адсорбции использованы уравнения Ленгмюра, Фрейндлиха, Дубинина-Радушкевича и Брунауэра, Эммета и Теллера (рис. 2-5), рассчитаны теоретические изотермы адсорбции [7], [8], [9], [10]. Определены основные адсорбционные параметры (таблица 2).

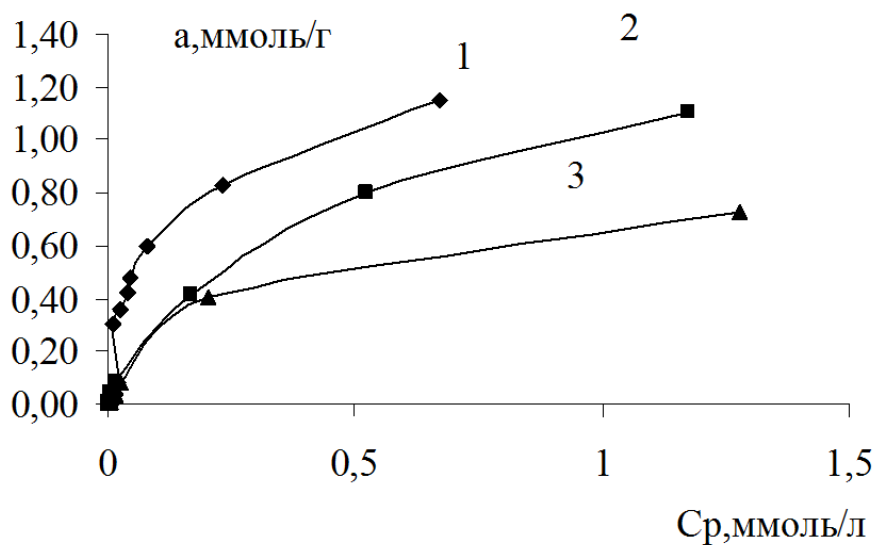


Рисунок 1 - Адсорбционные изотермы нитробензола:
1 – АГ-5; 2 – АГ-ОВ-1; 3 – АБГ
DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2023.130.23.2>

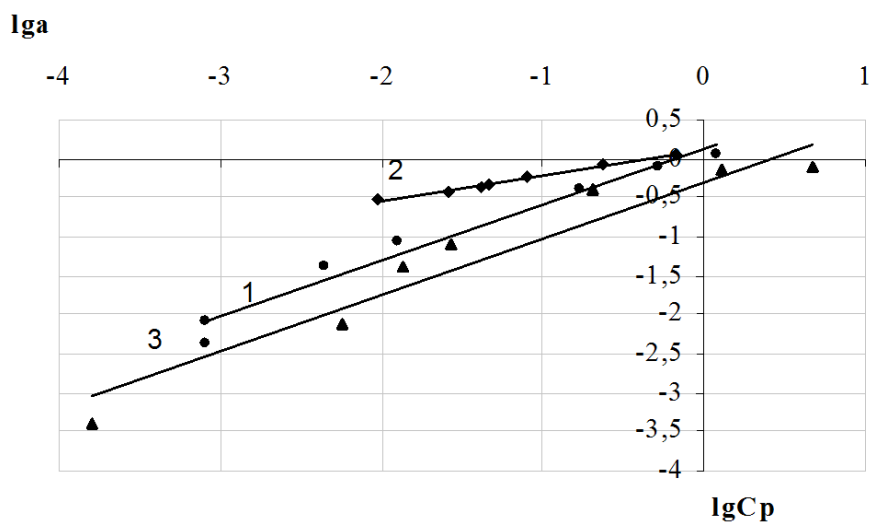


Рисунок 2 - Адсорбционные изотермы нитробензола:
1 - АГ-ОВ-1; 2 - АГ-5; 3 - АБГ
DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2023.130.23.3>

Примечание: уравнение Фрейндлиха

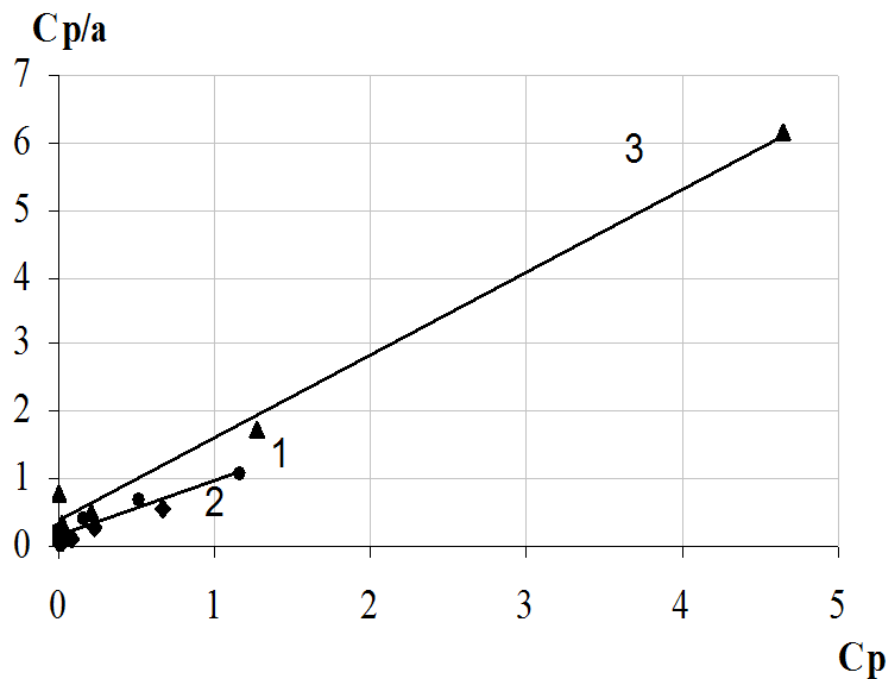


Рисунок 3 - Адсорбционные изотермы нитробензола:
 1 - АГ-ОВ-1; 2 - АГ-5; 3 - АБГ
 DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2023.130.23.4>

Примечание: уравнение Ленгмюра

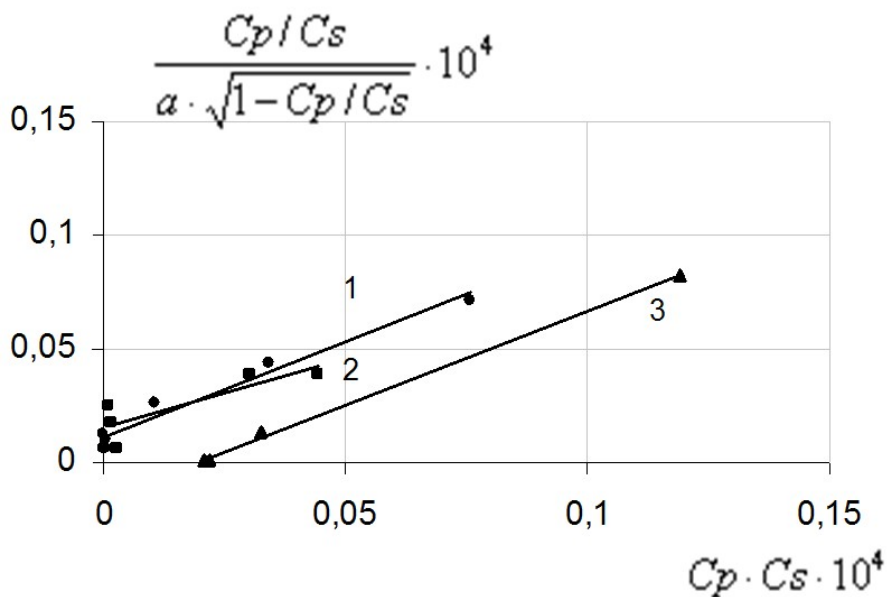


Рисунок 4 - Адсорбционные изотермы нитробензола:
 1 - АГ-ОВ-1; 2 - АГ-2; 3 - АБГ
 DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2023.130.23.5>

Примечание: уравнение БЭТ

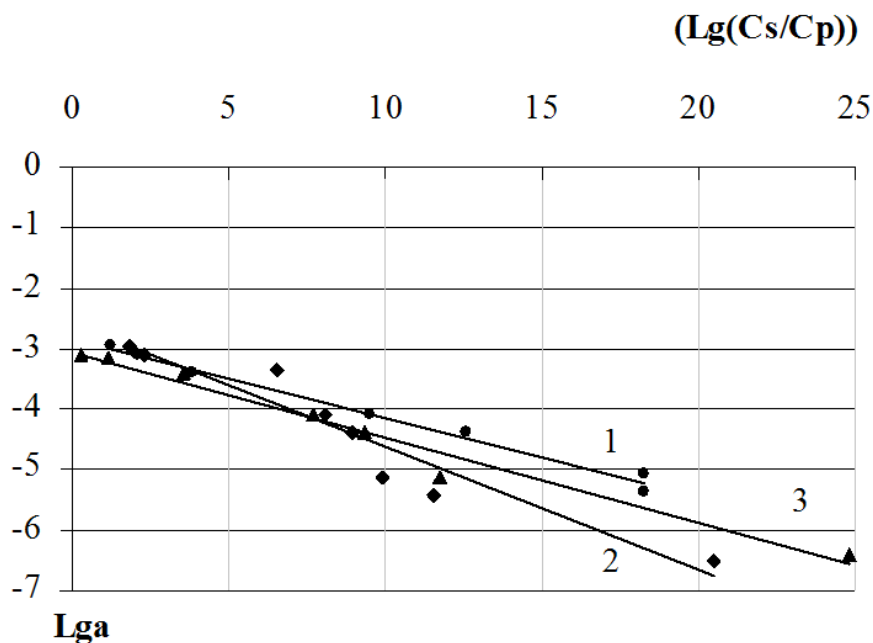


Рисунок 5 - Адсорбционные изотермы нитробензола:

1 - АГ-ОВ-1; 2 - АГ-5; 3 - АБГ

DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2023.130.23.6>

Примечание: уравнение Дубинина-Радушкевича

Таблица 2 - Рассчитанные по уравнениям параметры адсорбции нитробензола

DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2023.130.23.7>

Параметры	Марки АУ		
	АГ-5	АГ-ОВ-1	АБГ
Уравнение БЭТ			
a_m , ммоль/г	0,99	0,94	0,78
K	292,60	108,55	67,11
Q, кДж/ммоль	31,18	29,75	27,57
Уравнение Ленгмюра			
a_m , ммоль/г	1,15	1,14	0,71
K	14,12	4,98	3,43
$-\Delta G$, кДж/ммоль	33,41	31,05	30,11
Уравнение Фрейндлиха			
1/n	0,33	0,99	0,77
b, ммоль/г	1,33	1,15	1,61
Уравнение Дубинина – Радушкевича			
a_m , ммоль/дм ³	2,51	1,46	0,91
c, нм	2,30	1,46	1,53
E, кДж/ммоль	6,64	10,45	9,96
W_0 , см ³ /г	0,256	0,149	0,093

Обсуждение

Рассчитанные изотермы с использованием уравнений Дубинина-Радушкевича, Ленгмюра и БЭТ имели хорошее согласование с экспериментально полученными, однако уравнение Фрейндлиха не применимо для описания процесса адсорбции нитробензола.

Величины энергии Гиббса адсорбции ($-\Delta G_{\text{адс}}$) сопоставимы с энергией водородной связи (8 – 40 кДж/моль), что помимо неспецифического дисперсионного взаимодействия также предполагает специфическую физическую адсорбцию для всех исследуемых сорбентов, вероятно за счет образования связей КФГ с заместителями ароматического кольца, и его π -электронной системой.

Рассчитанные значения характеристической энергии указывают на адсорбцию нитробензола в основном в микро- и мезо-порах адсорбентов. Учитывая, что максимальный эффективный диаметр молекулы нитробензола не более 0,72 нм, рассчитанный средний размер полуширины щелевидных пор заполненных молекулами нитробензола 1,4 – 2,3 нм, вероятно процесс сорбции нитробензола протекает в объеме доступных микропор. Величины предельного адсорбционного объема (W_0) для всех исследуемых углей подтверждают протекание процесса адсорбции нитробензола по объемному механизму заполнения пор.

Определение степени извлечения нитробензола из водных растворов изучаемыми сорбентами показало, что все АУ в области низких концентраций полностью извлекают адсорбтив (табл. 3).

Таблица 3 - Степень извлечения нитробензола из водных растворов промышленными АУ

DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2023.130.23.8>

Содержание нитробензола, мг/дм ³	ε, %		
	АГ-ОВ-1	АГ-5	АБГ
0,5	100	100	100
1	98,93	98,38	96,12
5,2	98,71	97,87	94,62
10,5	98,35	96,08	89,73
52	98,01	96,62	83,55
105	97,89	95,33	79,63
525	97,17	94,81	70,42
1050	96,45	92,54	65,18
1500	95,21	90,48	61,54

Заключение

Установлено, что адсорбционная способность исследуемых сорбентов по отношению к нитробензолу уменьшается в ряду: АГ-5>АГ-ОВ-1>АБГ. Извлечение нитробензола активными углями характеризуется объемным механизмом заполнения микропор. Кроме того, значения энергии Гиббса адсорбции указывают на наличие специфического взаимодействия нитробензола с поверхностью сорбентов, активными центрами которых могут выступать группы с повышенной электронной плотностью (например, хиноидные и карбонильные). Для создания экологически безопасной адсорбционной технологии очистки стоков химических, фармацевтических, металлургических, угольных и других предприятий может быть рекомендован к использованию активный уголь АГ-5.

Финансирование

Исследование выполнено в рамках комплексной научно-технической программы полного инновационного цикла «Разработка и внедрение комплекса технологий в областях разведки и добычи полезных ископаемых, обеспечения промышленной безопасности, биоремедиации, создания новых продуктов глубокой переработки из угольного сырья при последовательном снижении экологической нагрузки на окружающую среду и рисков для жизни населения», утвержденной Распоряжением Правительства Российской Федерации от 11.05.2022 г. №1144-р.

Конфликт интересов

Не указан.

Рецензия

Газетдинов Р.Р., Уфимский университет науки и технологий, Бирский филиал, Бирск, Российская Федерация
DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2023.130.23.9>

Funding

The research is conducted as part of the comprehensive scientific and technical program of a complete innovative cycle "Development and Implementation of a Complex of Technologies in the Fields of Exploration and Extraction of Minerals, Ensuring of Industrial Safety, Bioremediation, Creation of New Products of Deep Processing of Coal Raw Materials with Consecutive Amelioration of Ecological Impact on the Environment and Risks to Human Life", approved by the Decree of the Government of the Russian Federation from 11.05.2022 №1144-r.

Conflict of Interest

None declared.

Review

Gazetdinov R.R., Ufa University of Science and Technology, BirsK Branch, BirsK, Russian Federation
DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2023.130.23.9>

Список литературы / References

1. Хорешок А.А. Системный анализ параметров устойчивого развития угледобывающего региона в свете нарастания экологических проблем (На примере Кемеровской области – Кузбасса). / А.А. Хорешок, Н.В. Кудреватых, О.Б. Шевелева и др. // Устойчивое развитие горных территорий. — 2021. — 4(50). — с. 505-517. — DOI: 10.21177/1998-4502-2021-13-4-505-517
2. Dyshlyuk L. Reclamation of Post-Technological Landscapes: International Experience. / L. Dyshlyuk, L. Asyakina, A. Prosekov // Food Processing: Techniques and Technology. — 2021. — 4. — p. 805-818. — DOI: 10.21603/2074-9414-2021-4-805-818
3. Тимощук И.В. К вопросу о возможности использования адсорбции при очистке карьерных сточных вод. / И.В. Тимощук, А.К. Горелкина, Л.А. Иванова и др. // Вестник научного центра по безопасности работ в угольной промышленности. — 2021. — 3. — с. 59-63.
4. Бадмаева Ю.В. Состав грунтов отвалов техногенных территорий при добыче россыпного месторождения. / Ю.В. Бадмаева // Вестник КрасГАУ. — 2020. — 11(164). — с. 67-70. — DOI: 10.36718/1819-4036-2020-11-67-70
5. Соловьева Ю.В. Сорбент для очистки хромсодержащих сточных вод. / Ю.В. Соловьева, В.П. Юстратов, А.К. Горелкина и др. // Международный научно-исследовательский журнал. — 2022. — 7 (121). — с. 75-79. — DOI: 10.23670/IRJ.2022.121.7.051
6. Prosekov A. Environmental Monitoring in the Area of the Krapivinsky Hydroelectric Complex during the Assessment of the Current State and during the Construction Period of HPP. / A. Prosekov, I. Timoshchuk, A. Gorelkina et al. // AIP Conference Proceedings. — 2022. — 2636. — p. 030003. — DOI: 10.1063/5.0104303
7. Krasnova T.A. Trichloroethylene Adsorption from Aqueous Solutions by Activated Carbons. / T.A. Krasnova, A.K. Gorelkina, I.V. Timoshchuk et al. // Carbon Letters. — 2020. — 30. — p. 281-287. — DOI: 10.1007/s42823-019-00096-y
8. Фазылова Г.Ф. Сорбционные параметры производных фенолов на различных углеродных материалах. / Г.Ф. Фазылова, Э.Р. Валиурова, Р.М. Хатмуллина и др. // Сорбционные и хроматографические процессы. — 2013. — 13(5). — с. 728-735.
9. Когановский А.М. Очистка и использование сточных вод в промышленном водоснабжении / А.М. Когановский, Н.А. Клименко, Т.М. Левченко и др. — М.: Химия, 1983. — 288 с.
10. Когановский А.М. Адсорбция органических веществ из воды / А.М. Когановский, Н.А. Клименко, Т.М. Левченко и др. — Л.: Химия, 1990. — 256 с.

Список литературы на английском языке / References in English

1. Xoreshok A.A. Sistemny'j analiz parametrov ustojchivogo razvitiya ugledobyvayushhego regiona v svete narastaniya e'kologicheskix problem (Na primere Kemerovskoj oblasti – Kuzbassa) [Systematic Analysis of the Parameters of Sustainable Development of the Coal Mining Region in the Light of Increasing Environmental Problems (On the example of the Kemerovo region - Kuzbass)]. / A.A. Xoreshok, N.V. Kudrevaty'x, O.B. Sheveleva et al. // Ustojchivoe razvitie gorny'x territorij [Sustainable Development of Mountain Territories]. — 2021. — 4(50). — p. 505-517. — DOI: 10.21177/1998-4502-2021-13-4-505-517 [in Russian]
2. Dyshlyuk L. Reclamation of Post-Technological Landscapes: International Experience. / L. Dyshlyuk, L. Asyakina, A. Prosekov // Food Processing: Techniques and Technology. — 2021. — 4. — p. 805-818. — DOI: 10.21603/2074-9414-2021-4-805-818
3. Timoshhuk I.V. K voprosu o vozmozhnosti ispol'zovaniya adsorbicii pri ochildke kar'erny'x stochny'x vod [On the Possibility of Using Adsorption in the Treatment of Quarry Wastewater]. / I.V. Timoshhuk, A.K. Gorelkina, L.A. Ivanova et al. // Vestnik nauchnogo centra po bezopasnosti rabot v ugol'noj promy'shlyennosti [Bulletin of the Scientific Center for the Safety of Work in the Coal Industry]. — 2021. — 3. — p. 59-63. [in Russian]
4. Badmaeva Yu.V. Sostav gruntov otvalov texnogenny'x territorij pri doby'che rossy'pnogo mestorozhdeniya [Composition of Soils of Dumps of Man-Made Territories during Placer Deposit Production]. / Yu.V. Badmaeva // Vestnik KrasGAU [Bulletin of KrasSAU]. — 2020. — 11(164). — p. 67-70. — DOI: 10.36718/1819-4036-2020-11-67-70 [in Russian]
5. Solov'eva Yu.V. Sorbent dlya ochildki xromsoderzhashhix stochny'x vod [Sorbent for the Treatment of Chromium-containing Wastewater]. / Yu.V. Solov'eva, V.P. Yustratov, A.K. Gorelkina et al. // Mezhdunarodny'j nauchno-issledovatel'skij zhurnal [International Research Journal]. — 2022. — 7 (121). — p. 75-79. — DOI: 10.23670/IRJ.2022.121.7.051 [in Russian]
6. Prosekov A. Environmental Monitoring in the Area of the Krapivinsky Hydroelectric Complex during the Assessment of the Current State and during the Construction Period of HPP. / A. Prosekov, I. Timoshchuk, A. Gorelkina et al. // AIP Conference Proceedings. — 2022. — 2636. — p. 030003. — DOI: 10.1063/5.0104303
7. Krasnova T.A. Trichloroethylene Adsorption from Aqueous Solutions by Activated Carbons. / T.A. Krasnova, A.K. Gorelkina, I.V. Timoshchuk et al. // Carbon Letters. — 2020. — 30. — p. 281-287. — DOI: 10.1007/s42823-019-00096-y
8. Fazy'lova G.F. Sorbcionny'e parametry' proizvodny'x fenolov na razlichny'x uglerodny'x materialax [Sorption Parameters of Phenol Derivatives on Various Carbon Materials]. / G.F. Fazy'lova, E'R. Valinurova, R.M. Xatmullina et al. // Sorbcionny'e i xromatograficheskie processy' [Sorption and Chromatographic Processes]. — 2013. — 13(5). — p. 728-735. [in Russian]
9. Koganovskii A.M. Ochildka i ispol'zovanie stochny'x vod v promishlennom vodosnabzhenii [Wastewater Treatment and Use in Industrial Water Supply] / A.M. Koganovskii, N.A. Klivenko, T.M. Levchenko et al. — М.: Khimiya, 1983. — 288 p. [in Russian]
10. Koganovskii A.M. Adsorbtsiya organicheskikh veshchestv iz vodi [Adsorption of Organic Substances from Water] / A.M. Koganovskii, N.A. Klivenko, T.M. Levchenko et al. — L.: Khimiya, 1990. — 256 p. [in Russian]