

УДК 541.183

АДСОРБЦИЯ КРАСИТЕЛЕЙ НА АКТИВНЫХ УГЛЯХ И ГРАФИТИРОВАННОЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ САЖЕ

Т.Д. Хохлова, Ле Тхи Хиен

(кафедра физической химии; e-mail: adsorption@phys.chem.msu.ru)

Исследована адсорбция основного (метиленового синего (МС)) и кислотного (кислотного оранжевого (КО)) красителей на трех активных углях (АУ): ФАС, СКД и БАУ, значительно различающихся по своей пористой структуре и поверхностной концентрации ионообменных групп, а также на графитированной термической саже (ГТС). Значения эффективной удельной поверхности ФАС, СКД и БАУ, определенные по адсорбции красителей составляли соответственно 60, 50 и 40% от значений, определенных по адсорбции азота. На АУ и ГТС адсорбция МС увеличивается с ростом pH, а для КО – с уменьшением. Введение в раствор электролита (0,3 М NaCl) практически не влияет на адсорбцию красителя на АУ и ГТС. Сделано предположение, что основной вклад в адсорбцию красителей на АУ вносят гидрофобные взаимодействия, а не ионные.

Активные угли (АУ) [1–3] и другие углеродные материалы (сажи [4], терморасширенные графиты [5]) обладают высокой эффективностью в очистке воды от красителей и других органических загрязнителей. В ряде работ [6 – 9] исследовано влияние геометрии и химии поверхности углеродных материалов на адсорбцию красителей, однако механизм их адсорбции не вполне ясен. Для оценки молекулярно-ситовых эффектов, а также характера взаимодействия с поверхностью в настоящей работе исследована адсорбция основного и кислотного красителей на трех активных углях, сильно различающихся по характеристикам пористости и содержанию ионообменных групп. Для сравнения изучена также графитированная термическая сажа (ГТС) – непористый углеродный адсорбент с однородной неполярной поверхностью. Для оценки вкладов ионных и гидрофобных взаимодействий в адсорбцию красителей на активных углях изучена зависимость адсорбции от pH растворов и концентрации нейтрального электролита – хлористого натрия.

Экспериментальная часть

Активные угли трех марок – ФАС-Э, СКД-515, БАУ-А и графитированная термическая сажа марки Sterling MT были размолоты до получения фракции с размером частиц 40–100 мкм. Адсорбенты высушивали при 180°C в течение 6 ч. Их удельные поверхности (S) измеряли методом тепловой десорбции азота [10]. В качестве эталона использована ГТС с удель-

ной поверхностью 11,5 м²/г, определенной по изотерме адсорбции азота с использованием БЭТ. Суммарный удельный объем (V) микро- и мезопор АУ был измерен по капиллярной конденсации бензола путем выдерживания в парах бензола в эксикаторе в течение 10 дней.

Содержание анионо- и катионообменных групп в активных углях было определено методом обратного титрования 0,01 Н растворами соляной кислоты и гидроксида натрия соответственно. Для этого навески АУ выдерживали в течение 5 дней в растворах кислоты или основания до установления равновесия. В качестве индикатора при титровании равновесных растворов использовали метиловый красный.

Значение pH-точки нулевого заряда (pH_{ТНЗ}) активных углей измеряли по методике [11]. К навеске активного угля (100 мг) добавляли сначала 5 мл 0,1 Н хлористого натрия (pH 7,0) до установления постоянного значения pH, а затем следующую порцию раствора. Процедуру повторяли шестикратно. За точку нулевого заряда принимали значение pH, соответствующее плато на графике зависимости pH от объема раствора над активным углем.

Для адсорбции взяты кислотный краситель (кислотный оранжевый), содержащий одну сульфогруппу, и основной (метиленовый синий), содержащий две алкиламиногруппы.

Для измерения адсорбции красителей навески сорбентов периодически встряхивали во флаконах с 5–10 мл растворов в течение 10–30 дней до установ-

ления равновесия. Концентрация красителей была определена спектрофотометрически после центрифугирования растворов.

Для расчета изотерм адсорбции красителей использовали растворы в дистиллированной воде и в 0,01 М фосфатных буферных растворах при pH от 2 до 10. Из этих изотерм по уравнению Лэнгмюра рассчитывали предельную адсорбцию A_m . Зависимость адсорбции красителей от pH измеряли в 0,01 М фосфатных буферных растворах, а также в этих же растворах после добавления в них хлористого натрия до установления конечной концентрации 0,3 Н.

Результаты и обсуждение

При адсорбции красителей поверхность АУ, как правило, используется только частично вследствие действия молекулярно-ситового эффекта [7]. Для того

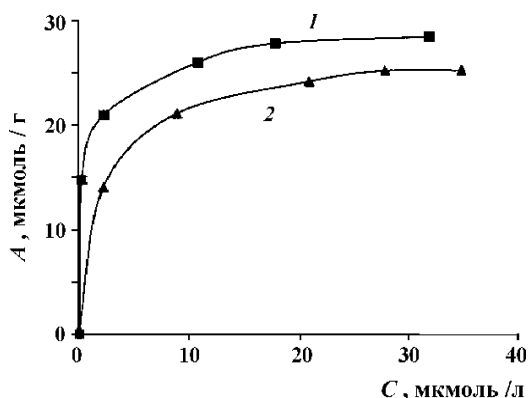


Рис. 1. Изотермы адсорбции красителей на ГТС из 0,01 М фосфатного буферного раствора с pH 6,0: 1 – кислотного оранжевого, 2 – метиленового синего

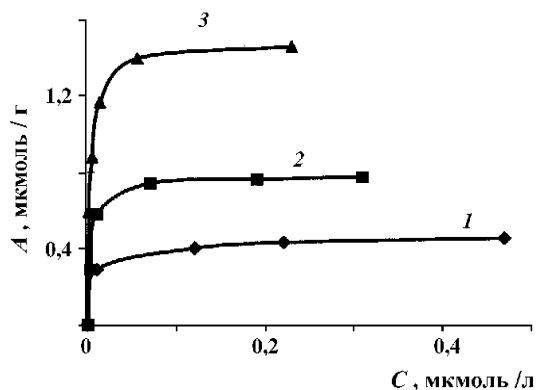


Рис. 2. Изотермы адсорбции кислотного оранжевого на активных углях из 0,01 М фосфатного буферного раствора с pH 6,0: 1 – БАУ-А, 2 – СКД-515, 3 – ФАС-Э

Т а б л и ц а 1

Адсорбция красителей на ГТС: предельная адсорбция A_M (мкмоль/г), a_M (мкмоль/м²), площадка молекулы ω_M (нм²)

Характеристика	Кислотный оранжевый	Метиленовый синий
A_M , мкмоль/г	29	27
a_M , мкмоль/м ²	2,5	2,4
ω_M , нм ²	0,64	0,69

Т а б л и ц а 2

Структурные характеристики активных углей

Тип АУ	$S_{\text{Азот}}$, м ² /г	$S_{\text{КО}}$, м ² /г	$S_{\text{МС}}$, м ² /г	V_B , см ³ /г
ФАС-Э	880	580	520	1,07
СКД-515	560	290	270	0,43
БАУ-А	480	180	190	0,37

чтобы оценить роль этого эффекта, было сделано сравнение адсорбции красителей на ГТС и на АУ.

На рис. 1 приведены изотермы адсорбции на ГТС кислотного оранжевого и метиленового синего из фосфатного буферного раствора с pH 6,0. Адсорбция кислотного оранжевого в начальной области концентраций несколько больше, чем метиленового синего.

В табл. 1 представлены рассчитанные по этим изотермам величины предельной адсорбции, отнесенные к единице поверхности, а также площадки молекул в монослое. Видно, что эти величины для двух красителей довольно близки.

Изотермы адсорбции на активных углях кислотного оранжевого из фосфатного буферного раствора с pH 6,0 приведены на рис. 2. Видно, что форма изотерм адсорбции этого красителя на АУ и ГТС примерно одинакова. Наблюдается резкий подъем адсорбции в начальной области концентраций и установление постоянной величины в интервале концентраций 0,1–0,5 ммоль/л. Подобного типа изотермы адсорбции на АУ были получены и для метиленового синего.

Если исходить из предположения, что площадки молекул адсорбированного красителя на АУ и ГТС

Т а б л и ц а 3

Предельная адсорбция A_M , ммоль/г красителей при разных рН

Краситель	Кислотный оранжевый			Метиленовый синий		
	2	6	10	2	6	10
ФАС-Э	1,71	1,43	1,40	1,06	1,25	1,91
СКД-515	1,12	0,77	0,68	0,88	0,88	1,42
БАУ-А	0,62	0,48	0,38	0,45	0,46	0,60

Т а б л и ц а 4

Точки нулевого заряда (тнз) и содержание: анионообменных N_A (мэкв/г) и катионообменных N_K (мэкв/г) групп в активных углях

Тип АУ	N_A	N_K	N_Σ	N_A/N_K	$pH_{ТНЗ}$
ФАС-Э	0,23	0,063	0,29	3,65	7,93
СКД-515	0,44	0,025	0,47	17,6	8,66
БАУ-А	0,55	0,16	0,71	3,55	7,95

одинаковы, то по этим изотермам адсорбции можно оценить степень доступности поверхности АУ для молекул красителей. В табл. 2 представлены эффективные удельные поверхности АУ, рассчитанные по изотермам адсорбции красителей и определенные методом тепловой десорбции азота. Здесь же приведены значения удельного объема пор, определенные по капиллярной конденсации паров бензола. Видно, что удельный объем пор активного угля ФАС-Э ($V = 1,07 \text{ см}^3/\text{г}$) примерно в 3 раза больше, чем у двух других типов углей, а его эффективная удельная поверхность, определенная по азоту, примерно в 1,6 и 1,8 раза больше, чем у СКД-515 и БАУ-А соответственно. Значения эффективной удельной поверхности АУ, определенные по кислотному оранжевому и метиленовому синему, довольно близки. Для ФАС-Э, СКД-515 и БАУ-А эти удельные поверхности составляют соответственно около 60, 50 и 40%. Следовательно, можно предположить, что эффект исключения из пор молекул этих двух красителей в наибольшей степени проявляется при их адсорбции на БАУ-А, а в наименьшей – на ФАС-Э.

В табл. 3 приведены величины предельной адсорбции красителей на АУ из фосфатных буферных растворов с рН 2, 6 и 10. Видно, что на всех АУ с ростом рН раствора предельная адсорбция кислотного красителя заметно растет, а основного – уменьшается. Такой характер зависимости адсорбции красителей от рН, наблюдаемый в работе [8], автор связывает с жпотенциалом и точкой нулевого заряда АУ.

Для изучения типов взаимодействия молекул красителей с поверхностью были определены характеристики АУ, представленные в табл. 4 (N_A – содержание анионообменных групп, N_K – содержание катионообменных групп, N_Σ (мэкв/г) – суммарное содержание ионообменных групп, N_A/N_K – отношение содержания анионо- и катионообменных групп, $pH_{ТНЗ}$ – рН-точки нулевого заряда активных углей). Из табл. 4 видно, что на всех трех углях содержание анионообменных групп заметно больше, чем катионообменных. Наибольшее отношение N_A/N_K (17,6) наблюдается на СКД. На ФАС и БАУ это отношение примерно

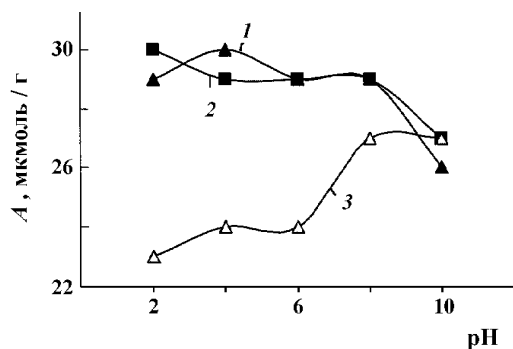


Рис. 3. Зависимость предельной адсорбции от pH раствора на ГТС: 1, 2 – кислотного оранжевого из 0,01 М фосфатных буферных растворов и из тех же растворов, содержащих 0,3 Н NaCl соответственно; 3 – метиленового синего из 0,01 М фосфатных буферных растворов

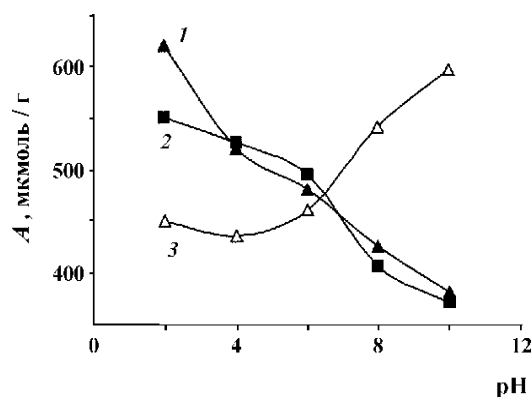


Рис. 4. Зависимость предельной адсорбции от pH раствора на БАУ-А: 1, 2 – кислотного оранжевого из 0,01 М фосфатных буферных растворов и из тех же растворов, содержащих 0,3 Н NaCl, соответственно; 3 – метиленового синего из 0,01 М фосфатных буферных растворов

одинаково и в 5 раз меньше, чем на СКД. Соответственно точка нулевого заряда на СКД ($pH_{ТНЗ}$ 8,66) – наибольшая, а на ФАС ($pH_{ТНЗ}$ 7,93) и БАУ ($pH_{ТНЗ}$ 7,95) они заметно ниже и примерно одинаковы. В наиболее гидрофильном угле БАУ суммарное содержание ионообменных групп N_{Σ} составляет 0,71 мэкв/г, т.е. в 1,5 раза больше, чем в СКД ($N_{\Sigma} = 0,47$ мэкв/г). Наименее гидрофильным является ФАС ($N_{\Sigma} = 0,29$ мэкв/г). Оценить характер адсорбционных взаимодействий

красителей с поверхностью АУ можно, сравнивая зависимости адсорбции от pH и ионной силы раствора на активном угле и на неполярном углеродном материале – ГТС.

На рис. 3 представлена адсорбция на ГТС кислотного оранжевого и метиленового синего в зависимости от pH в растворах с низкой ионной силой (в 0,01 М фосфатных буферных растворах), а также адсорбция кислотного оранжевого в тех же буферных растворах, содержащих 0,3 Н хлористого натрия. Как и на активных углях (табл. 3), так и на ГТС наибольшая адсорбция кислотного красителя наблюдается при наименьшем значении pH (pH 2), а основного красителя – при наибольшем (pH 10). С уменьшением pH раствора кислотного красителя и с увеличением pH раствора основного красителя растет доля их молекулярных форм и уменьшается доля ионных форм. Введение электролита – хлористого натрия до концентрации 0,3 Н практически не влияет на адсорбцию. Адсорбция красителя на неполярной поверхности ГТС определяется гидрофобными взаимодействиями. На рис. 4 приведены такие же зависимости адсорбции красителей на БАУ – наиболее гидрофильном угле с наибольшим общим содержанием ионообменных групп – 0,71 мэкв/г. Видно, что характер зависимости адсорбции красителей от pH и концентрации электролита на БАУ такой же, как и на ГТС. Адсорбция кислотного красителя растет с уменьшением pH, а основного – с увеличением pH. Введение электролита в раствор влияет на адсорбцию кислотного оранжевого на БАУ также мало, как и на ГТС. Однако известно, что введение электролита, как правило, резко снижает ионно-обменную сорбцию органических веществ [12]. Все это позволяет предположить, что в адсорбцию красителей на активных углях основной вклад вносят гидрофобные взаимодействия, а не ионные.

Таким образом, сопоставление адсорбции красителей на ГТС и активных углях позволило определить эффективную удельную поверхность активных углей и оценить характер адсорбционных взаимодействий красителей с поверхностью этих углеродных материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мухин В.М., Тарасов А.В., Клушин В.И. // Активные угли России. М., 2000.
2. Когановский А.М., Клименко Н.А., Левченко Т.М., Рода И.Г. // Адсорбция органических веществ из воды. Л., 1990.
3. Hu J.-Y., Aizawa T., Ookubo Y., Morita T., Magara R. // Wat. Res. 1998. 51. P. 2593.
4. Когановский А.М., Клименко Н.А., Лупашку Ф.Г. // Коллоид журн. 1984. 46. С. 1186.
5. Власенко Е.В., Годунов И.А., Ланин С.Н. и др. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2005. 46. С. 231.
6. Клименко Н.А., Лупашку Ф.Г., Когановский А.М. // Коллоид-ид. журн. 1980. 42. С. 135.

7. Лунашку Ф.Г., Мамченко А.В., Ропот В.М. // Коллоид. журн. 1984. **46**. С. 364.
8. *Minguan Dai*. // J. Colloid. Interface Sci. 1998. **198**. P. 6.
9. *Kannan N., Sundaram M.M.* // Days and Pigments. 2001. **51**. P. 25.
10. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии / Под ред. Ю.С. Никитина, Р.С. Петровой. М., 1990.
11. *Nouri S., Haghseresht F.* // Adsorption. 2004. **10**. P. 69.
12. *Самсонов Г.В., Тростянская Е.Б., Елькин Г.Э.* // Ионный обмен. Л., 1969.

Поступила в редакцию 20.03.06

ADSORPTION OF DYES ON ACTIVATED CARBON AND GRAPHITIZED THERMAL CARBON BLACK

T.D. Khokhlova, Le Thi Hien

(Division of Physical Chemistry)

Adsorption of acid and basic dyes – acid orange 2 (AO) and methylene blue (MB) on three activated carbon (AC) – FAS, SKD and BAU different in porous structures and ion-exchange groups concentration, as well as on graphitized thermal carbon black (GTCB) was studied. The effective specific surface areas of AC, estimated by means of dye adsorption are nearly of 60, 50 и 40 %, respectively, of the areas, determined by BET nitrogen adsorption. Adsorption on AC and GTCB of the acid dye increases and of the basic dye decreases with reduction of pH value. Addition of 0.3 N NaCl to the solutions does not effect on adsorption of dyes on AC and GTCB. It is assumed, that the basic contribution to adsorption of dyes on AC is brought with hydrophobic interactions instead of ionic.