

DOI: 10.25558/VOSTNII.2024.18.66.011

УДК 628.3

© А. К. Горелкина, Н. С. Голубева, О. В. Беляева, Н. В. Гора, Е. С. Михайлова, 2024

А. К. ГОРЕЛКИНА

д-р техн. наук,
профессор кафедры
КемГУ, г. Кемерово
e-mail: alengora@yandex.ru



Н. С. ГОЛУБЕВА

канд. техн. наук,
доцент кафедры
КемГУ, г. Кемерово



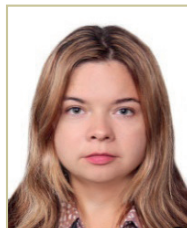
О. В. БЕЛЯЕВА

канд. хим. наук,
доцент кафедры
КемГУ, г. Кемерово



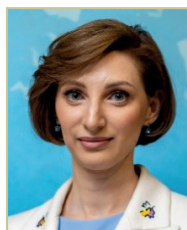
Н. В. ГОРА

канд. техн. наук,
доцент кафедры
КемГУ, г. Кемерово



Е. С. МИХАЙЛОВА

канд. хим. наук,
директор института НБИКС технологий
КемГУ г. Кемерово



ИССЛЕДОВАНИЕ СПОСОБОВ ПОВЫШЕНИЯ АДСОРБЦИОННОЙ ЕМКОСТИ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Исследована возможность повышения адсорбции железа путем модифицирования реагентами различной природы активного антрацита Пуrolат-стандарт. В качестве модификатором использовали растворы персульфат аммония и аминоксусной кислоты (глицина). Окислительное модифицирование персульфатом аммония не привело к ожидаемым результатам. Наилучший эффект достигается при модифицировании глицином без последующего прогрева. Рост адсорбции обратно пропорционален увеличению концентрации модификатора.

Ключевые слова: МОДИФИЦИРОВАНИЕ, УГЛЕРОДНЫЙ СОРБЕНТ, ПОЛЛЮТАНТЫ, ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД, АДСОРБЦИЯ ЖЕЛЕЗА.

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность эффективного управления и защиты водных ресурсов весьма высока. Размещение большого числа предприятий по добыче полезных ископаемых и металлургии в Кузнецком бассейне (Кузбассе) Западной Сибири сказывается на качестве и безопасности местных водоемов.

В реках Кузбасса присутствуют характерные загрязнители — тяжелые металлы, которые склонны к накоплению в донных отложениях, особенно в зонах с медленным течением и на устьях рек. Это происходит из-за их связывания с органическими веществами различного происхождения через формирование комплексных соединений. Трансформационные процессы, через которые проходят тяжелые металлы в водной среде, разнообразны и комплексны, различаются по своим промежуточным этапам, особенностям протекания и итоговым продуктам. Эти изменения напрямую влияют на химический состав воды в реках, и в некоторых ситуациях могут приводить к формированию соединений, которые представляют большую опасность по сравнению с первичными тяжелыми металлами.

Данные мониторинга за последние пять лет [1] показывают, что одним из основных поллютантов поверхностных и подземных вод Кемеровской области, концентрация которого превышает предельно допустимые значения (ПДК), является железо. Его содержание существенно отличается в зависимости от створа и находится в пределах 0,5–1,0 ПДК в верховьях реки Томь на территории с минимальной промышленной деятельностью, увеличиваясь до 2,7–9,7 ПДК в крупных промышленных центрах региона.

В грунтовых водах доминирует растворенная форма двухвалентного железа, обусловленная дефицитом кислорода. Этот процесс окислительного превращения двухвалентного в трехвалентное железо происходит под влиянием кислорода атмосферы и ферментативной активности железобактерий, в

результате чего Fe^{+2} превращается в Fe^{+3} , формируя нерастворимый гидроксид $Fe(OH)_3$. В естественных водоемах также встречается органически связанное железо, отличающееся растворимостью или коллоидным характером, что осложняет его выделение. Из-за мелкодисперсности и заряженности поверхности коллоидных частиц, они не склонны к слипанию в большие агрегаты, что препятствует их оседанию, делая воду мутной.

Железо является ключевым микроэлементом для поддержания жизненно необходимых функций организма, включая образование крови, метаболизм на клеточном уровне и баланс окислительно-восстановительных реакций. Тем не менее, чрезмерное его присутствие может приводить к значительным нарушениям в здоровье индивида. Превышение уровня железа провоцирует его избыточное накопление в таких органах как суставы, печень, сердце и железы внутренней секреции. Высокие концентрации этого микроэлемента могут влиять на нормальную работу ЦНС, ухудшая состояние при психических заболеваниях, а также способствуют активации канцерогенеза за счет стимуляции образования свободных радикалов.

При превышении допустимых значений концентрации железа существенно изменяются органолептические характеристики питьевой воды, которая приобретает металлический привкус, желто-бурую окраску и специфический запах.

В связи с этим, очистка поверхностных вод от соединений железа является одной из важных экологических задач для Кемеровской области.

Одним из актуальных направлений в области инженерной экологии и охраны окружающей среды является разработка «зеленых технологий», призванных минимизировать антропогенное воздействие на природные объекты. При использовании современных методов очистки поверхностных и сточных вод от железа образуется большое количество

шламов, которые могут стать вторичными источниками загрязнения. Поэтому перспективными являются технологии очистки водных объектов с минимальным объемом твердых и жидких отходов.

Метод адсорбции с использованием экономичных карбоадсорбентов, подлежащих дальнейшему применению как биотопливо в теплогенерирующих системах, представляет одну из доступных технологических альтернатив.

Пуrolат-стандарт представляет экономичный адсорбционный материал, созданный на базе антрацита, и позиционируется как альтернатива обычным песчаным фильтрам. Этот угольный фильтр активно применяется для механического удаления крупных частиц, устранения мутности и цвета из воды, а также выполняет функцию первичной очистки в комплексных системах обработки воды на атомных, тепловых и гидроэлектростанциях. Его также рекомендуют для очистки питьевой воды и обработки сточных вод на производственных объектах в металлургии, химпроме, нефтепереработке, горнодобыче и пищевой промышленности.

Первичные анализы потенциала применения этого адсорбирующего материала для экстракции железа выявили его относительно скромные адсорбционные способности по сравнению с таким сорбентом, как микропористый гранулированный активированный уголь типа АГ-3. Ведущая роль в процессе адсорбции ионов металлов отводится ионному обмену и/или созданию комплексных соединений между ионами металлов и активными группами на поверхности адсорбента, включающими амино, амидные, карбонильные, фенольные группы и другие. Эффективность адсорбции металлов может быть улучшена за счет наработки таких функциональных групп на поверхности сорбентов.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Целью исследования являлся выбор условий модифицирования углеродного адсорбента Пуrolат-стандарт для повышения его адсорбционной емкости по отношению к железу.

Для изучения адсорбции использовали макропористый углеродный адсорбент марки Пуrolат-стандарт, производимый ООО «АНТР-АКТИВ» г. Шахты, со следующими характеристиками: удельная поверхность $S_{\text{ВЕТ}} = 262 \text{ м}^2/\text{г}$, объем микропор $V_{\text{микро}} = 0,043 \text{ см}^3/\text{г}$, объем мезопор $V_{\text{мезо}} = 0,050 \text{ см}^3/\text{г}$, суммарный объем пор $V_{\Sigma} = 0,147 \text{ см}^3/\text{г}$, средний диаметр пор $D_{\text{pores}} = 2,24 \text{ нм}$.

Для модификации использовались два химических агента, один из которых — глицин, также известный как аминокислота. Глицин демонстрирует двойную возможность адсорбции благодаря наличию как карбоксильной, так и аминогруппы в его молекуле. В качестве второго модификационного агента служил персульфат аммония, который из-за своих мощных окислительных свойств способен стимулировать образование увеличенной микропористой структуры и вводить кислородсодержащие функциональные группы на поверхность (включая карбонильные и карбоксильные группы).

Процесс термической активации при температурах от 200 до 250 °С позволяет создать амидные и карбоксильные функциональные группы на поверхности активированного угля, не влияя на его карбонную матрицу, что обеспечивает высокую адсорбционную способность и успешное крепление химических модификаторов.

Процесс обработки Пуrolата-стандарт включал его выдержку в растворе, содержащем модификаторы, такие как глицин и персульфат аммония $((\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8)$, в течение 24 часов. После завершения взаимодействия с модификаторами, образцы тщательно промывались для удаления побочных продуктов реакции и доводились до состояния, при котором они становились сыпучими, путем фильтрации. Дальнейшая обработка образцов разделялась на два направления — часть образцов подвергалась термической обработке при строго контролируемой температуре в термостатируемом шкафу на протяжении двух часов, согласно параметрам, указанным в табл. 1; другая же часть образцов сначала

Таблица 1

Условия получения модифицированных образцов

| № п/п | Образец | Модификатор | Концентрация, % | Состояние сорбента | Температура, °С | Время прогрева, ч |
|-------|----------|---|-----------------|--------------------|-----------------|-------------------|
| 1 | P1 | – | – | воздушно-сухой | – | – |
| 2 | P2G | NH ₂ -CH ₂ -COOH | 2 | воздушно-сухой | – | – |
| 3 | P2G200d | NH ₂ -CH ₂ -COOH | 2 | воздушно-сухой | 200 | 2 |
| 4 | P2G200w | NH ₂ -CH ₂ -COOH | 2 | сыпучий, влажный | 200 | 2 |
| 5 | P2G250d | NH ₂ -CH ₂ -COOH | 2 | воздушно-сухой | 250 | 2 |
| 6 | P2G250w | NH ₂ -CH ₂ -COOH | 2 | сыпучий, влажный | 250 | 2 |
| 7 | P5G | NH ₂ -CH ₂ -COOH | 5 | воздушно-сухой | – | – |
| 8 | P5G200d | NH ₂ -CH ₂ -COOH | 5 | воздушно-сухой | 200 | 2 |
| 9 | P5G200w | NH ₂ -CH ₂ -COOH | 5 | сыпучий, влажный | 200 | 2 |
| 10 | P5G250d | NH ₂ -CH ₂ -COOH | 5 | воздушно-сухой | 250 | 2 |
| 11 | P5G250w | NH ₂ -CH ₂ -COOH | 5 | сыпучий, влажный | 250 | 2 |
| 12 | P10G | NH ₂ -CH ₂ -COOH | 10 | воздушно-сухой | – | – |
| 13 | P10G200d | NH ₂ -CH ₂ -COOH | 10 | воздушно-сухой | 200 | 2 |
| 14 | P10G200w | NH ₂ -CH ₂ -COOH | 10 | сыпучий, влажный | 200 | 2 |
| 15 | P10G250d | NH ₂ -CH ₂ -COOH | 10 | воздушно-сухой | 250 | 2 |
| 16 | P10G250w | NH ₂ -CH ₂ -COOH | 10 | сыпучий, влажный | 250 | 2 |
| 17 | P2P200d | (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ | 2 | воздушно-сухой | 200 | 2 |
| 18 | P2P200w | (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ | 2 | сыпучий, влажный | 200 | 2 |
| 19 | P2P250d | (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ | 2 | воздушно-сухой | 250 | 2 |
| 20 | P2P250w | (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ | 2 | сыпучий, влажный | 250 | 2 |
| 21 | P5P200d | (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ | 5 | воздушно-сухой | 200 | 2 |
| 22 | P5P200w | (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ | 5 | сыпучий, влажный | 200 | 2 |
| 23 | P5P250d | (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ | 5 | воздушно-сухой | 250 | 2 |
| 24 | P5P250w | (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ | 5 | сыпучий, влажный | 250 | 2 |

–исходный сорбент марки Пуrolат-стандарт

доводилась до состояния воздушной сухости, а затем также подвергалась прогреву при различных температурных значениях.

Исследование процесса адсорбции образцов проводили в статических условиях на модельных растворах с массовой концентрацией ионов железа (II), равной 10 мг/дм³ (100 ПДК). Соотношение навески адсорбента к объему исследуемого раствора составило 1:100. Концентрацию железа (II) определяли методом абсолютной калибровки при длине волны 500 нм, измеряя поглощение комплекса железа с ортофенантролином. Калибровочная кривая линейна в диапазоне концентраций 0,05–2,00 мг/дм³, коэффициент корреляции R² = 0,9956.

Для расчетов адсорбционной емкости сорбентов (мг/г) использовали формулу:

$$q = (C_0 - C_e) \cdot V/m$$

где C₀, C_e — начальная и конечная концентрации железа (мг/дм³), V — объем раствора (дм³), m — масса сорбента, взятая для анализа (г).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ.

Результаты исследования показали, что обработка макропористого углеродного адсорбента марки Пуrolат-стандарт персульфатом аммония не привела к ожидаемому росту адсорбционной емкости по железу. Возможно, что формирующие в процессе данного модифицирования поверхностные соединения

кислорода не способны участвовать в комплексообразовании с ионами железом.

Экспериментальные данные по адсорбции железа модифицированными глицином образцами представлены на рис. 1. Изменение адсорбционной емкости при модифицировании глицином зависит от условий обработки сорбента, таких как концентрация модификатора, наличие или отсутствие прогрева и предварительное высушивание.

Наибольший рост адсорбции наблюдался для сорбентов, модифицированных глицином без предварительного прогрева (образцы P2G, P5G, P10G). Увеличение концентрации аминокислоты привело к уменьшению адсорбционной емкости для этих образцов. Следует отметить, что присутствие влаги перед прогревом на обработанных глицином сорбентах (образцы с индексом w) ухудшает адсорбцию железа.

Согласно полученным результатам, можно сделать следующее предположение. Глицин со многими ионами металлов образует внутрикомплексные соединения, чем и может объясняться эффективность подобного модифицирования. Увеличение концентрации глицина может привести к образованию межмолекулярной водородной связи у модификатора, снижая тем самым вероятность образования комплексного соединения [3]. Прогрев при температуре свыше 200 °С способен перевести водородную связь между аминной группой и карбоксильной группой глицина в амидную, так же снижая вероятность образования комплекса с железом [4–5]. Присутствие влаги при таком прогреве может привести к дополнительному окислению углеродной поверхности, что так же будет неблагоприятно сказываться на величине адсорбции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследована возможность повышения адсорбции железа путем модифицирования реагентами различной природы. Установлено, что окислительное модифицирование глицином увеличивает адсорбционную емкость Пуrolат-стандарта в 2 раза. Обработка активного угля марки «Пуrolат-Стандарт»

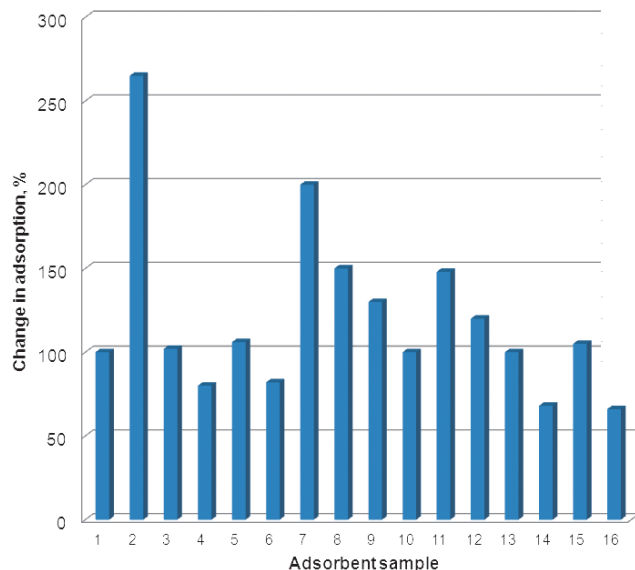


Рис. 1. Адсорбция железа модифицированными глицином образцами (номер образца на рисунке соответствует номеру в таблице); за 100 % принимали значение адсорбции сорбента Пуrolат-стандарт без модифицирования. Source: (источник) исследования коллектива.

персульфатом натрия повышает адсорбционную емкость по железу на 1,5 %. Наилучшим модификатором оказался 2 % раствор глицина.

Механизм формирования соединений на поверхности сорбента в результате модифицирования и адсорбция железа является целью нашего дальнейшего исследования.

Благодарность. 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, при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, № соглашения 075-15-2022-1201 от 30.09.2022 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Доклад о состоянии окружающей среды в Кемеровской области в 2020 году [Электронный ресурс]. URL: http://ecokem.ru/wp-content/uploads/2021/02/doklad_2020.pdf (дата обращения 16.11.2024).
2. Беляева О. В., Краснова Т. А., Голубева Н. С. Влияние условий предварительного прогрева активных углей на адсорбцию органических соединений из водных растворов // Сорбционные и хроматографические процессы. 2017. Т. 17. № 6. С. 947–953.
3. Петрухина В. А., Федоров П. И., Кольцов Н. И. Исследование комплексных соединений железа (III) с органическими кислотами // Бутлеровские сообщения. 2017. Т. 51. № 8. С. 111–115.
4. Селифонова Е. И., Чернова Р. К., Коблова О. Е. Термогравиметрическое изучение L-α-аминокислот // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия Химия. Биология. Экология. 2008. Т. 8. № 2 С. 23–28.
5. J. Douda, V.A. Basiuk Pyrolysis of amino acids: recovery of starting materials and yields of condensation products [Electronic resource] // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 2000. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165237000000784? via%3Dihub> (дата обращения 16.11.2024).

DOI: 10.25558/VOSTNII.2024.18.66.011

UDC 628.3

© A. K. Gorelkin, N. S. Golubeva, O. V. Belyaeva, N. V. Gora, E. S. Mihaylova, 2024

A. K. GORELKIN

Doctor of Engineering Sciences,
Professor of Department
KemSU, Kemerovo
e-mail: alengora@yandex.ru

N. S. GOLUBEVA

Candidate of Engineering Sciences,
Associate Professor of Department
KemSU, Kemerovo

O. V. BELYAEVA

Candidate of Chemical Sciences,
Associate Professor of Department
KemSU, Kemerovo

N. V. GORA

Candidate of Engineering Sciences,
Associate Professor of Department
KemSU, Kemerovo

E. S. MIHAYLOVA

Candidate of Chemical Sciences,
Director of the Institute of Nano-, Bio-, Information,
Cognitive and Socio-Humanitarian Technologies
KemSU, Kemerovo

INVESTIGATION OF WAYS TO INCREASE THE ADSORPTION CAPACITY OF CARBON MATERIALS

The possibility of increasing iron adsorption by modifying active anthracite Purolate-standard with reagents of various natures has been investigated. Solutions of ammonium persulfate and aminoacetic acid (glycine) were used as modifiers. Oxidative modification with ammonium persulfate did not lead to the expected results. The best effect is achieved when modified with glycine without subsequent heating. The increase in adsorption is inversely proportional to the increase in the concentration of the modifier.

Keywords: MODIFICATION, CARBON SORBENT, POLLUTANTS, WASTEWATER TREATMENT, IRON ADSORPTION.

REFERENCES

1. Report on the state of the environment in the Kemerovo region in 2020 [Electronic resource]. URL: http://ecokem.ru/wp-content/uploads/2021/02/doklad_2020.pdf (date of application 16.11.2024). [In Russ.].
2. Belyaeva O. V., Krasnova T. A., Golubeva N. S. Influence of preheating conditions of activated carbons on the adsorption of organic compounds from aqueous solutions // Sorption and chromatographic processes [Sorbtsionnyye i khromatograficheskiye protsessy]. 2017. Vol. 17. No. 6. P. 947–953. [In Russ.].
3. Petrukhnina V. A., Fedorov P. I., Koltsov N. I. Study of complex compounds of iron (III) with organic acids // Butlerov communications [Butlerovskiye soobshcheniya]. 2017. Vol. 51. No. 8. P. 111–115. [In Russ.].
4. Selifonova E. I., Chernova R. K., Koblova O. E. Thermogravimetric study of L- α -amino acids // Bulletin of the Saratov University. New series. Series Chemistry. Biology. Ecology [Izvestiya Saratovskogo universiteta. Novaya seriya. Seriya Khimiya. Biologiya. Ekologiya]. 2008. Vol. 8. No. 2 P. 23–28. [In Russ.].
5. J. Douda, V.A. Basiuk Pyrolysis of amino acids: recovery of starting materials and yields of condensation products [Electronic resource] // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 2000. URL: [https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165237000000784? via%3Dihub](https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165237000000784?via%3Dihub) (date of application 16.11.2024).