

УДК 541.183

О.В.Забнева, С.К.Смолин, Н.А.Клименко

**КИНЕТИКА АДсорбЦИИ НИТРО- И ХЛОРПРОИЗВОДНЫХ ФЕНОЛА АКТИВНЫМИ УГЛЯМИ**

Изучена кинетика адсорбции 2,4-динитро-, 2-нитро- и 2-хлорфенола активными углями. Показано, что процесс массопередачи для исследованных систем практически полностью осуществляется во внешнедиффузионной области. Определены кинетические коэффициенты массообмена.

**ВВЕДЕНИЕ.** Эффективная очистка сточных и природных вод от нитро- и хлорпроизводных фенола продолжает оставаться актуальной технологической задачей. Среди методов, успешно применяемых для этой цели, можно назвать сорбционную доочистку с использованием активных углей (АУ). Развитая удельная поверхность, высокая поглотительная способность по ароматическим веществам делает активные угли перспективными объектами для передовых технологических решений водоподготовки. Активный уголь, модифицированный оксидами металлов, в частности оксидами железа, может существенно изменять направление и интенсивность каталитического окисления адсорбированных органических веществ [1], а также повышать микробную деструкцию резистентных органических соединений с токсическими свойствами [2].

Цель работы — изучение изменения кинетики процесса адсорбции нитро- и хлорпроизводных фенола активным углем под действием модификации оксидами железа.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.** Исследование кинетики адсорбции 2,4-динитро-, 2-хлор- и 2-нитрофенола из водного раствора проводили на двух активных углях с фракцией 0.5 — 1 мм: КАУ и КАУ/Fe. Кинетические закономерности адсорбции изучали в статических условиях. Постоянную навеску образцов сорбентов помещали в колбы ( $V=250\text{ см}^3$ ) с притертыми пробками со  $100\text{ см}^3$  водного раствора вещества с заданной (постоянной) концентрацией, встряхивали с малой интенсивностью в интервале от 15 мин до 148 ч. Водный раствор отделяли декантированием и определяли остаточное содержание вещества в растворе спектрофотометрически. Величину адсорбции веществ ( $a_p$ , мг/г) рассчитывали по формуле:

$$a_p = \frac{(C_0 - C_p) \cdot V}{m},$$

где  $C_0$  — концентрация исходного раствора веществ, мг/дм<sup>3</sup>;  $C_p$  — равновесная концентрация веществ, мг/дм<sup>3</sup>;  $V$  — объем раствора адсорбата, дм<sup>3</sup>;  $m$  — навеска угля, г.

**ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.** Кинетика адсорбции нитро- и хлорпроизводных фенола активными углями. Исходные концентрации растворов веществ (2,4-динитро-, 2-нитро-, 2-хлорфенола) и дозы активных углей (КАУ и КАУ/Fe) приведены в табл. 1.

Кинетические исследования показали, что для всех рассмотренных систем адсорбционное равновесие достигается в течение 3—4 ч. На рис. 1 показаны в сравнении кинетические кривые адсорбции 2,4-динитро-, 2-нитро- и 2-хлорфенола (ДНФ, НФ и ХФ соответственно) на КАУ и КАУ/Fe.

Величина адсорбции веществ на КАУ за первые 15 мин была на 25–30 % больше, чем на

Т а б л и ц а 1  
**Параметры кинетики адсорбции веществ на КАУ и КАУ/Fe**

Вещество	$C_0$ , мг/дм <sup>3</sup>	АУ, г/дм <sup>3</sup>	$C_p$ , мг/дм <sup>3</sup>	$a_p$ , мг/г
КАУ				
2,4-ДНФ	530	2.2	2.6	210
2-ХФ	585	2.6	8.0	223
2-НФ	505	2.6	2.1	162
КАУ/Fe				
2,4-ДНФ	515	2.2	3.5	215
2-ХФ	560	2.6	6.0	214
2-НФ	510	2.6	2.4	167

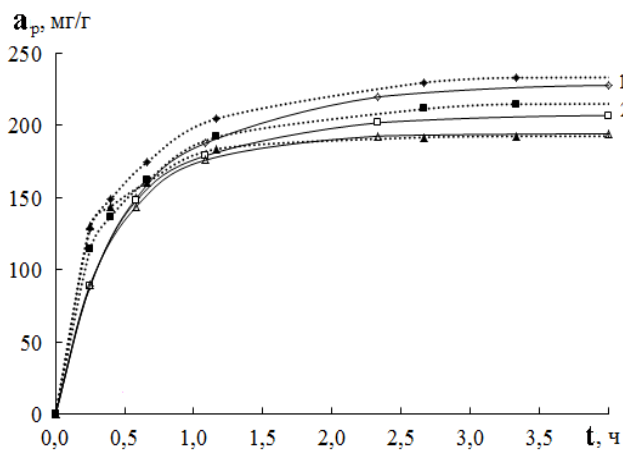


Рис. 1. Сравнение кинетических кривых адсорбции 2,4-ДНФ (1), 2-ХФ (2) и 2-НФ (3) из водного раствора сорбентами КАУ (····) и КАУ/Fe (—).

КАУ/Fe, через 60 мин — на 4–8 %, через 2–4 ч в случае 2-нитрофенола — равной, а в случае 2,4-динитро- и 2-хлорфенола — больше на 3–4 %. КАУ/Fe обладает меньшей скоростью адсорбции, скорее всего, вследствие модификации поверхности оксидами металлов, которые при осаждении заняли часть поверхности мезопор, блокируя при этом незначительный объем микропор [3].

На рис. 2 представлены кинетические зависимости в координатах  $(C_t - C_p)/(C_0 - C_p)$  от  $\tau$ , которые более наглядно показывают, что ско-

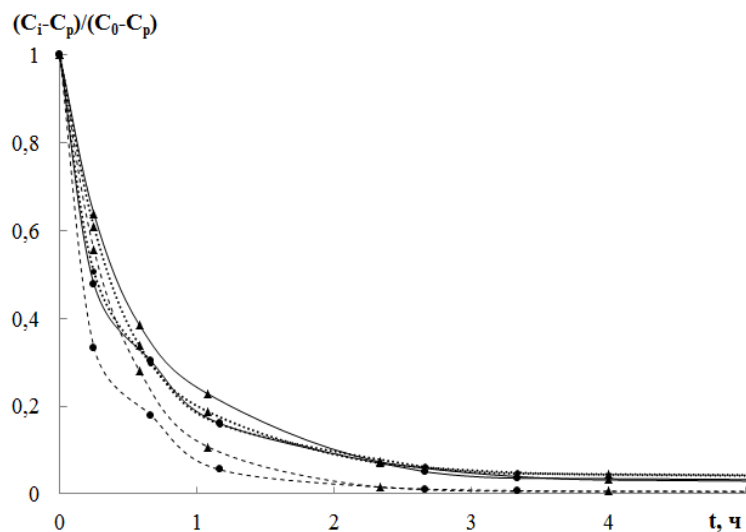


Рис. 2. Зависимость  $(C_t - C_p)/(C_0 - C_p)$  от  $\tau$  по данным адсорбции 2,4-ДНФ (—), 2-ХФ (····), 2-НФ (---) из их водных растворов на КАУ (•) и КАУ/Fe (Δ).

рость сорбции 2-нитрофенола в первые 120 мин выше скорости сорбции 2,4-динитро- и 2-хлорфенола. Для 2-НФ процесс адсорбции практически завершается за 5 ч, а для 2,4-ДНФ и 2-ХФ адсорбция протекает медленнее и полностью завершается за 98–100 ч.

*Определение коэффициентов массообмена.* Задача нахождения контролирующего вида массопереноса — внешнего или внутреннего — надежно и относительно просто решается при помощи метода [4], позволяющего получить уравнение, связывающее относительное приближение адсорбции к равновесию  $a_t/a_p = \gamma$  с безразмерной величиной  $T$ , пропорциональной времени протекания процесса  $t$ :  $T = \beta t$ .

В условиях, когда процесс поглощения протекает в замкнутой системе, уравнение материального баланса имеет вид [5]:

$$\frac{\partial a}{\partial t} = \beta[c(t) - \varphi(a)]; \quad (1)$$

$$c(t) = C_0 - \frac{V_3}{V_p} a(t); \quad (2)$$

$$-V_p \frac{dc}{dt} = V_3 \frac{da}{dt}; \quad (3)$$

$$a = \varphi(c); \quad (4)$$

$$a_{t(t=0)} = 0; \quad (5)$$

$$C_{t(t=0)} = C_0, \quad (6)$$

где  $\beta$  — коэффициент массообмена;  $c(t)$  — текущее значение концентрации вещества;  $V_p$  — объем раствора;  $V_3$  — объем зерен адсорбента;  $\varphi(c)$  — изотерма адсорбции;  $C_0$ ,  $a_0$  — начальные значения концентрации и величины адсорбции вещества.

Расчетное соотношение внешнедиффузионной кинетики выведено для изотермы адсорбции, заданной в виде:

$$C_p = \varphi(a) = \frac{a}{A - Ba}, \quad (7)$$

где  $A$  и  $B$  — константы изотермы адсорбции. Коэффициенты  $A$  и  $B$  уравнения (7), рассчитанные из изотерм адсорбции, внесены в табл. 2.

Решение уравнений (1)–(7) при начальном условии  $a(0)=0$  дает возможность рассчитать изменение количества адсорбированного вещества во времени:

Т а б л и ц а 2

Коэффициенты изотермы адсорбции

Сорбент	2,4-ДНФ		2-НФ		2-ХФ	
	A	B	A	B	A	B
КАУ	217.6	0.68	318.9	1.49	224.5	0.88
КАУ/Fe	253.5	0.91	250.5	1.11	264	1.04

$$T = \left( A - XY/2 \right) \cdot \ln \left[ \frac{(2YBa - X - \sqrt{-\Delta}) \cdot (X - \sqrt{-\Delta})}{(2YBa - X + \sqrt{-\Delta}) \cdot (X + \sqrt{-\Delta})} \right] - Y \cdot \ln \left[ \frac{YBa^2 - Xa + AC_H}{AC_H} \right], \quad (8)$$

где  $T = \beta t$ ;  $Y = V_3/V_p$ ;  $X = (BC_H + YA + 1)$ ;  $\Delta = 4YABC_H - X^2$  [5].

Сравнивая теоретически рассчитанную (8) и экспериментально полученную зависимость  $\gamma$  от времени контакта постоянной массы адсорбента с постоянным объемом раствора, для одинаковых значений  $\gamma$  находили зависимость величины  $T$  от  $t$ . Скорость адсорбции контролируется внешним массопереносом до тех пор, пока график зависимости  $T$  от  $t$  при одинаковых значениях  $\gamma$  представляет собой прямую, тангенс угла наклона которой равняется коэффициенту массообмена  $\beta$ .

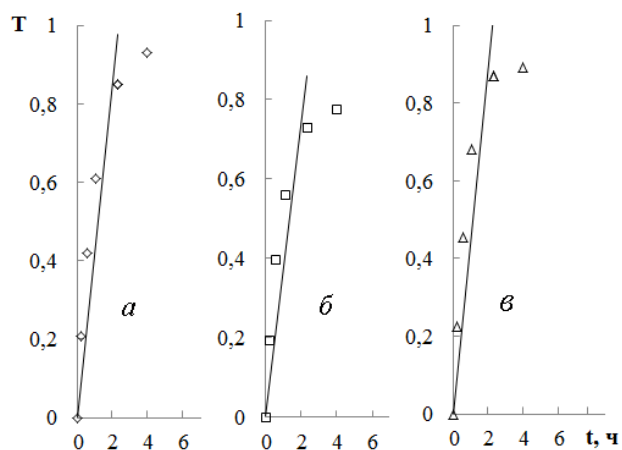


Рис. 3. Графическое определение коэффициентов массообмена 2,4-ДНФ (а), 2-ХФ (б) и 2-НФ (в) на сорбенте КАУ/Fe.

На рис. 3 представлены зависимости  $T$  от  $t$  для 2,4-динитро-, 2-нитро- и 2-хлорфенола на КАУ/Fe. На графиках хорошо видны линейные начальные участки, которые отражают внешнениффузионный характер массопереноса [6]. За первые 2 ч на АУ адсорбируется более 90—95 % производных фенола. Коэффициенты внешнего массообмена исследованных систем АУ —растворы ароматических веществ приведены в табл. 3. Количество сорбированного вещества за начальный период времени представлено в табл. 4.

Т а б л и ц а 3

Интенсивность массообмена ( $\beta$ ) при адсорбции 2,4-ДНФ, 2-НФ, 2-ХФ на сорбентах КАУ и КАУ/Fe

$\beta$	2,4-ДНФ	2-НФ	2-ХФ
$\beta$ (КАУ)	0.532	0.724	0.525
$\beta$ (КАУ/Fe)	0.564	0.628	0.517

Т а б л и ц а 4

Количество сорбированного вещества за первые 2 ч процесса (в %)

Сорбент	2,4-ДНФ	2-ХФ	2-НФ
КАУ	95	94	99
КАУ/Fe	94	94	98

**ВЫВОДЫ.** Кинетика адсорбции 2,4-динитро-, 2-нитро- и 2-хлорфенола свидетельствует о высокой скорости их сорбционного извлечения из воды обычным и модифицированным АУ. Удаление около 90 % органического вещества происходит в течение первого часа процесса и контролируется внешнениффузионным массообменом. Это позволяет ожидать высокую скорость извлечения этих веществ из очищаемой воды при фильтрации через неподвижный слой сорбента КАУ и КАУ/Fe.

**РЕЗЮМЕ.** Вивчено кінетику адсорбції 2,4-динітро-, 2-нітро- та 2-хлорфенолу активним вугіллям. Показано, що процес масопередачі для досліджених систем практично повністю здійснюється у зовнішньодифузійній області. Визначено кінетичні коефіцієнти масообміну.

---

SUMMARY. The kinetic of 2,4-dinitro-, 2-nitro- and 2-chlorophenol adsorption by active carbons was studied. Shown that the process of mass transfer for investigated systems was almost completely in external diffusion area. The kinetic coefficients of mass transfer were determined.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Клименко Н.А., Полякова Т.В., Савчина Л.А., Козятник И.П. // Химия и технол. воды. -2009. -**31**, № 5. -С. 481—502.
2. Клименко Н.А., Синельникова А.В., Швиденко О.Г. и др. // Там же. -2007. -**29**, № 6. -С. 560—573.
3. Забнева О.В., Смолин С.К., Клименко Н.А. и др. // Там же. -2012. -**34**, № 6. -С. 450—459.
4. Федоткин И.М., Когановский А.М., Рода И.Г., Марутовский Р.М. // Журн. физ. химии. -1974. -**48**, № 2. -С. 473—475.
5. Когановский А.М., Клименко Н.А., Левченко Т.М. и др. Очистка и использование сточных вод в промышленном водоснабжении. -М.: Химия, 1983.
6. Когановский А.М., Клименко Н.А., Левченко Т.М., Рода И.Г. Адсорбция органических веществ из воды -Л.: Химия, 1990.

Институт коллоидной химии и химии воды  
им. А.В.Думанского НАН Украины, Киев

Поступила 16.10.2012