



изотермы сорбции ионов кальция сульфокатионитом в  $H^+$ -форме фракционного состава  $< 0,5$  мм и  $0,5 \div 2,0$  мм, которые имеют линейную форму с несколькими точками перегибов, соответствующие насыщению определенных «активных центров», в результате на твердой фазе имеет место явление полимолекулярной сорбции.

Также получена изотерма сорбции ионов аммония сульфокатионитом в  $H^+$ -форме фракционного состава  $< 0,5$  мм, которая представлена на рис. 2. Для сравнения изотермы ионного обмена катионов  $[Ca]^{2+}$  и  $[NH_4]^+$  для сульфокатионита из ЦК ТБО представлены на рис. 3.

Проведенное исследование показало, что сульфокатионит размером частиц менее  $0,5$  мм селективен к  $[Ca]^{2+}$ -иону и не проявляет селективности к  $[NH_4]^+$ -иону.

Таким образом, сульфокатионит может быть использован для снижения жесткости воды, применяемой для питания паровых котлов котельных, а также для извлечения катионов кальция из промышленных вод и растворов.

Проведены исследования по оценке использования ионита ( $< 0,5$  мм и  $0,5 \div 2,0$  мм) в циклическом процессе снижения жесткости воды по стандартной методике [4]. В этом случае динамическая обменная емкость с заданным расходом регенерирующего вещества  $[моль/дм^3]$  должна быть не менее 240 [5]. Для сульфокатионита фракционного состава менее  $0,5$  мм исследования проводили в колонке с внутренним диаметром  $d_k = 1,4$  см, высота слоя углеродного материала  $L = 0,09$  м, масса углеродного материала  $m = 1,2$  г. ДОЕ равна  $275,0 моль \cdot м^{-3} \pm 5\%$  или  $3,0 мг \cdot экв \cdot г^{-1}$ . Для сульфокатионита фракционного состава  $0,5 \div 2,0$  мм исследования проводили в колонке с внутренним диаметром  $d_k = 6,0$  см, высота слоя углеродного материала  $L = 0,01$  м, масса углеродного материала  $m = 6$  г. ДОЕ равна  $340,0 моль \cdot м^{-3} \pm 5\%$  или  $1,5 мг \cdot экв \cdot г^{-1}$ .

Таким образом, сульфокатионит соответствует требованиям, предъявляемым к промышленно используемым сульфогулям.

#### Список литературы

1. Крайнова, Е.А. Сравнение параметров процесса получения карбонизата: методом высокотемпературного пиролиза и обугливанием концентрированной серной кислотой/ Е.А.Крайнова, К.В.Меркушина, А.И.Родионов и др. // Успехи в химии и химической технологии: Сб. науч. тр. М.: РХТУ, 2006. Т. XX, № 6.- С. 18-23.
2. Крайнова, Е.А. А.И.Родионов, О.Л.Орелович Изучение структуры мелкодисперсного углерода/ Е.А.Крайнова, А.И.Родионов, О.Л.Орелович // Успехи в химии и химической технологии: Сб. науч. тр. М.: РХТУ, 2004. Т. XVIII, № 6.- С. 23-26.
3. ГОСТ 20255.1-89. Иониты. Метод определения статической обменной емкости. М.: Издательство стандартов, 1989. - 6 с.
4. ГОСТ 20255.2-89. Иониты. Методы определения динамической обменной емкости. М.: Издательство стандартов, 1989. - 9 с.
5. ГОСТ 5696-74. Сульфогуль. Технические условия. М: Изд-во стандартов, 1974. - 8 с.

УДК: 541.183.5:661.185.4

А.А. Курилкин, А.Р. Морозов, А.И. Родионов, И.Н. Каменчук.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

**АДСОРБЦИЯ НЕИОНОГЕННЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ТИПА НЕОНОЛ АФ<sub>9</sub>-10 НА АКТИВНЫХ УГЛЯХ РАЗЛИЧНЫХ МАРОК**



The article is devoted to selection of efficient catalyst for nonionic surfactant oxidizing destruction in wastewater with hydrogen peroxide or ozone. Equilibrium adsorption data were obtained for Neonol AF<sub>9</sub>-10 on different activated carbon samples. Anionic and cationic static exchange capacities of involved activated carbons were measured. The most promising sample was determined for surfactant oxidizing destruction process.

С целью выбора наиболее эффективного адсорбента-катализатора для окислительной деструкции НПAB в сточных водах при помощи H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> или O<sub>3</sub> исследована равновесная адсорбция модельного ПАВ типа неонол АФ<sub>9</sub>-10 на образцах активных углей марок БАУ, АГ-3, СКТ-2Б, АР-Б отличающихся пористой структурой. Измерены величины анионной и катионной статической обменной ёмкости исследованных углей. На основании полученных данных предложено для дальнейших исследований по окислению ПАВ использовать уголь БАУ.

В настоящее время актуальной является проблема очистки сточных вод от поверхностно-активных веществ, поскольку они присутствуют в сточных водах многих предприятий, таких как многочисленные автомойки, автобазы, прачечные, а также в городских бытовых водах. При этом применяются многочисленные композиции моющих средств, включающих ПАВ, которые плохо окисляются биохимически на городских очистных сооружениях и попадают в окружающую среду, загрязняя ее. К таким ПАВ относятся неионогенные, одними из которых являются нонилфенолэтоксилаты - торговая марка -неонол.

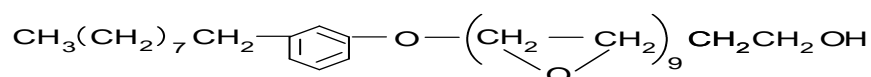
Существует много способов очистки воды от ПАВ, в частности это коагуляция, напорная флотация, пенная сепарация, которые позволяют снизить концентрацию ПАВ в воде до 50-100 мг/л. Недостатком этих методов является необходимость утилизации пеноконденсата и относительно низкая степень очистки. Для доочистки воды применяют, как правило, адсорбцию и деструктивные методы - биохимическая очистка и в последнее время - окисление сильными окислителями, такими как озон и пероксид водорода. Недостатком адсорбционных методов очистки является необходимость периодической регенерации используемых адсорбентов. Окислительные методы хотя и требуют высоких затрат энергии, но не только дополнительно не загрязняют воду продуктами своего распада, но способствуют насыщению ее кислородом, который образуется при разложении выше указанных окислителей.

Применение катализаторов необходимо для активизации пероксида водорода и озона - образования при их разложении атомарного кислорода и активных ОН-радикалов, являющихся окислителями примесей. Известно, что активные угли способны разлагать пероксид водорода.

Целью настоящей работы является исследование эффективности применения отечественных активных углей в адсорбционно-каталитическом процессе доочистки воды от НПAB типа неонол пероксидом водорода. Угли должны выступать одновременно в роли катализаторов реакции разложения пероксида водорода и адсорбентов ПАВ и продуктов их деструкции.

Для исследования выбрали четыре образца углей, основные структурные характеристики которых приведены в табл. 1.

Здесь же приведена структурная формула молекулы ненола, который представляет собой продукт присоединения 10 групп оксида этилена к нонилфенолу через эфирную связь.



Начальная концентрация ненола в модельной сточной воде была постоянной - 50 мг/л, т.е. она примерно отвечала тому минимуму, который может быть устойчиво достигнут при предварительной очистке воды, например, методом пенной сепарации.

В работе исследовали адсорбцию ненола АФ<sub>9</sub>-10 на четырех образцах активных углей при комнатной температуре в нейтральной среде.



Образцы активированных углей предварительно отмывали дистиллированной водой от угольной пыли, сушили при 200° С в течение двух часов и охлаждали в эксикаторе над прокаленным хлоридом кальция. Заданные навески углей (0,020 ÷ 0,998 г) помещали в колбы объемом 200 мл, затем их заливали определенным объемом растворов неонла АФ<sub>9</sub>-10 различной концентрации (~50 ÷ 200 мг/л). Колбы герметично закрывали и оставляли стоять для установления адсорбционного равновесия на 7 дней, периодически встряхивая их содержимое.

После отстаивания растворы неонла отфильтровывали через предварительно промытые в ССl<sub>4</sub> и высушенные в сушильном шкафу при 105° С бумажные фильтры «синяя лента». Перед фильтрованием фильтры увлажняли дистиллированной водой. Фильтрат анализировали на содержание ПАВ на UV-VIS спектрофотометре Specord M 40. Адсорбционную ёмкость углей рассчитывали по формуле:

$$A = (C_{исх} - C_{равн}) \cdot V / m_{уг.},$$

где  $C_{исх}$ ,  $C_{равн}$  – начальные и равновесные концентрации неонла в растворе, ммоль/л;  $V$  – объём раствора неонла, вносимого в колбу, л;  $m_{уг.}$  – навеска угля, г.

На основании полученных данных и справочных данных по среднему суммарному объёму пор образцов углей рассчитаны изотермы адсорбции неонла АФ<sub>9</sub>-10 на этих адсорбентах в координатах: адсорбция (ммоль/см<sup>3</sup> среднего суммарного объёма пор адсорбента) функция равновесной концентрации неонла (ммоль/л). Полученные кривые приведены на рис. 1.

Табл. 1. Характеристики пористой структуры использованных образцов активных углей [1,2]

№ п/п	Марка активного угля	Суммарный объём пор, см <sup>3</sup> /г	Объём микропор, см <sup>3</sup> /г	Объём мезопор, см <sup>3</sup> /г	Объём макропор, см <sup>3</sup> /г	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г
1	СКТ-2Б	0,72 – 0,78	0,35 – 0,40	0,17 – 0,20	0,12 – 0,18	1200 – 1500
2	АГ-3	0,83 – 0,98	0,24 – 0,28	0,08 – 0,10	0,51 – 0,60	800 – 1000
3	БАУ	1,65 – 1,80	0,22 – 0,25	0,08 – 0,10	0,35 – 1,45	400 – 500
4	АР-Б	0,60 – 0,65	0,60 – 0,65	0,17 – 0,20	0,28 – 0,30	-

Опыты показали, что изотермы для всех углей имеют форму, характерную для полимолекулярной сорбции. Изотермы имеют две области: мономолекулярная сорбция при равновесных концентрациях неонла менее 0,075 ммоль/л и полимолекулярная – при более высоких концентрациях. Как показали наши исследования для данного ПАВ критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) составляет около 52 мг/л (0,075 ммоль/л). Эта величина хорошо согласуется и с литературными данными, где эта величина равна 49,5 мг/л [3]. Следовательно, при равновесных концентрациях, отвечающих положению перегиба на изотермах адсорбции, неонл сорбируется уже в мицеллярной форме. Лучше всего мицеллярный ПАВ сорбируют угли марок АГ-3 и СКТ-2Б, имеющие не только большую удельную поверхность, но и значительную долю мезопор в пористой структуре. В частности, Веселовская Е.В. [4] указывает, что адсорбция сложных молекул типа ПАВ протекает на активных углях, в основном, на поверхностях мезопор с полушириной поры до 3-4 нм

С точки зрения применения исследованных активных углей в качестве адсорбентов-катализаторов процесса окислительной деструкции данного ПАВ пероксидом водорода и/или озоном наиболее интересной областью равновесных концентраций неонла является область его мономолекулярной сорбции. Можно предположить, что деструкция адсорбата в тонком слое на поверхности угля, под действием продуктов



разложения указанных окислителей будет протекать значительно легче. Величина мономолекулярной сорбции из истинных растворов неонала для АГ-3 и СКТ-2Б составляет  $(20-30) \cdot 10^{-3}$  ммоль/см<sup>3</sup>, а для БАУ - только около  $10 \cdot 10^{-3}$  ммоль/см<sup>3</sup>. Вероятно, уголь БАУ может быть более эффективным катализатором при окислительной деструкции ПАВ. Известно также, что эффективность процесса окисления органических примесей на адсорбентах-катализаторах зависит не только от их сорбционной активности, но и от химии поверхности. Например, [5] существует мнение, что наиболее эффективными углеродными катализаторами разложения пероксида водорода являются те, которые имеют на своей поверхности кислотные группы. Чем больше в угле поверхностных кислотных групп, тем выше окислительная способность пероксида водорода в его присутствии.

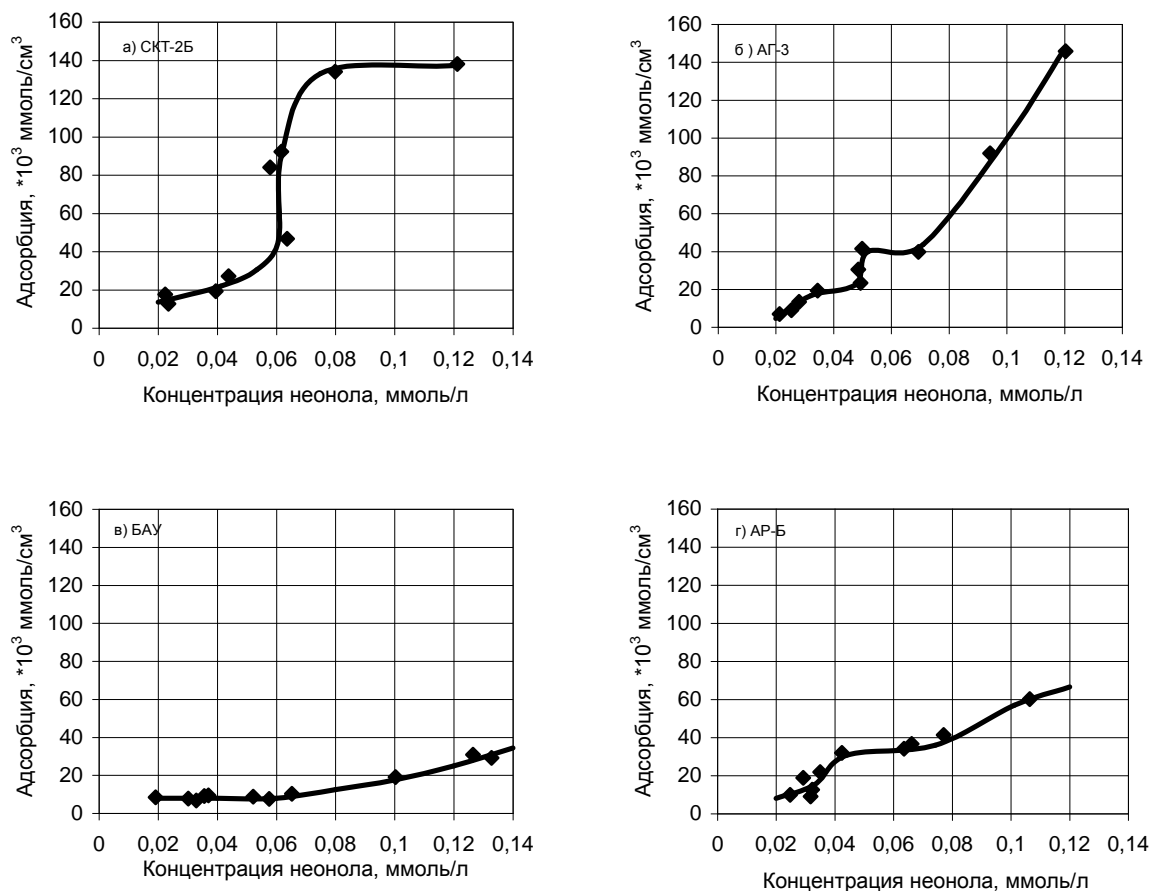


Рис. 1. Изотермы равновесной адсорбции неонала АФ<sub>9</sub>-10 на активных углях различных марок при температуре 20±2 °С: а) СКТ-2Б; б) АГ-3; в) БАУ; г) АР-Б.

Табл. 2. Величина статической обменной емкости анионов (СОЕ<sub>А</sub>) и катионов (СОЕ<sub>К</sub>) для различных марок активных углей.

№ п/п	Марка активного угля	СОЕ <sub>А</sub> , мг-экв/г	СОЕ <sub>К</sub> , мг-экв/г
1	АР-Б	0,524	0,405
2	АГ-3	0,202	0,930
3	СКТ-2Б	0,616	0,805
4	БАУ	0,915	0,305

Для получения характеристик поверхностных групп изучаемых углей измерили величины их статической анионной и катионной обменной емкости (СОЕ<sub>А</sub> и СОЕ<sub>К</sub>). по



стандартной методике[6]. Полученные результаты приведены в табл. 2.

Сопоставление результатов показывает, что из всех изученных образцов наибольшую концентрацию кислотных групп на поверхности имеет активный уголь марки БАУ. Величина  $COE_A$  для этого угля составляет 0,915 мг-экв/г. Концентрация катионных групп на его поверхности минимальна – 0,305 мг-экв/г.

Окончательный выбор наиболее эффективного адсорбента-катализатора для окислительной деструкции неонала можно будет сделать после изучения разложения окислителей на поверхности углей, что является предметом дальнейших исследований.

#### Список литературы

1. Активные угли. Эластичные сорбенты, катализаторы, осушители и химические поглотители на их основе: Каталог/ под общ. ред. В.М.Мухина. М.: Издательский дом «Руда и металлы», 2003. - 280 с.
2. Мухин, В.М. Активные угли России/ В.М.Мухин, А.В.Тарасов, В.Н.Клушин.- М.: Metallurgy, 2000. -352 с.
3. Schick M.Y. Surface films of nonionic detergents-1. Surface tension study //J. Coll. Sci. 1962, v.17.- P. 801-805.
4. Сорбенты на основе промышленных углеродсодержащих отходов/ Е.В. Веселовская.- Новочеркасск: НГТУ, 1995. - 90 с.
5. Шамб, У. Перекись водорода/ У.Шамб, Ч.Сеттерфилд, Р.Вентворс.-М.: Издательство иностранной литературы, 1958.- 400 с.
6. Гельферих, Ф. Иониты. Основы ионного обмена. Пер. с нем.- М.: Издательство иностранной литературы, 1962. - 490 с.

УДК: 549.67:628.543.3/9

К.В. Меркушина, И.В. Чибискова, А.И. Родионов, И.Н. Каменчук, Е.О. Овчаренко

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия  
РОО «Институт эколого-технологических проблем», Москва, Россия

### **ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРИРОДНОГО ЦЕОЛИТА В ПРОЦЕССЕ ОЧИСТКИ СТОЧНОЙ ВОДЫ ОТ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА**

The paper is devoted to purification of model wastewater with natural zeolite from diesel oil. The surface zeolite modification with polyhexamethyleneguanide hydrochloride was carried out. Purification process parameters using initial and modified zeolite are presented.

Статья посвящена очистке модельной сточной воды от дизельного топлива на природном цеолите. Проведено модифицирование поверхности цеолита полигексаметиленгуанидином гидрохлоридом. Представлены параметры процесса очистки при использовании исходного и модифицированного цеолита.

В настоящее время актуальной является проблема очистки сточных вод (СВ) от нефтепродуктов. Наибольшие трудности возникают при удалении трудно отстаиваемых эмульгированных и растворенных нефтепродуктов. В последнее время активно исследуются возможности применения для этих целей природных и синтетических цеолитов в том числе модифицированных высокомолекулярными соединениями [1-4]. Преимущество цеолитов перед активированными углями состоит в низкой стоимости, лучших условиях эксплуатации и регенерации [5].

В качестве природного цеолита использована опока Курьинского месторождения (ТУ 2164-001-15055998-03). Модельная СВ получена путем механического пере-