

ФУЛЛЕРЕНА, НАНОТРУБКИ И ОДНОМЕРНЫЕ НАНООБЪЕКТЫ

УДК 661.183:677.4:663.631.8

**І.В. Кононко, О.В. Щербицька, В.Д. Кліпов,
В.М. Клевцов, В.П. Сергєєв**

Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України
м. Київ, вул. Кржижановського, 3, Україна, 03680

ДОСЛІДЖЕННЯ СОРБЦІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ АКТИВОВАНИХ ВУГЛЕВОЛОКНИСТИХ МАТЕРІАЛІВ

Частина III. СОРБЦІЯ АКТИВНОГО ХЛОРУ ТА ХЛОРПОХІДНИХ

Ключові слова: наноструктурний активований вуглеволокнистий матеріал, сорбція, хлор, хлорорганічні забруднювачі води, метиленовий блакитний

Із використанням колориметричного та йодометричного методів вивчено закономірності адсорбції хлору та барвника метиленового блакитного наноструктурним активованим вуглеволокнистим матеріалом АВВМ “Днепр”-МН. За допомогою рівняння Фрейндліха обчислено граничні значення сорбції та константи адсорбційної рівноваги для досліджуваних зразків АВВМ із різною пористою структурою.

Вступ

Адсорбція є складовою багатьох промислових операцій і предметом численних наукових досліджень. У попередніх публікаціях [26, 27] автори представили результати досліджень адсорбції з водних розчинів органічних речовин та важких і токсичних металів за допомогою активованого вуглецевого волокнистого матеріалу АВВМ “Днепр”-МН (далі АВВМ), розробленого в Інституті проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України. Цей матеріал повною мірою можна віднести до наноструктурних. Нашими попередніми дослідженнями встановлено наявність у структурі АВВМ наночибулин, нанографіту, нановолокон, нанотрубок, нанониток [25]. Вуглецеві наносорбенти вивчали й автори робіт [24, 28]. Відомо, що вуглецеві наносорбенти з високим співвідношенням поверхні та об’єму й контрольованими хімічними властивостями поверхні не мають обмежень, притаманних традиційним сорбентам. Установлено кореляційний зв’язок між кількістю наночастинок у матеріалі та його адсорбційними властивостями [24].

© І.В. КОНОНКО, О.В. ЩЕРБИЦЬКА,
В.Д. КЛІПОВ, В.М. КЛЕВЦОВ,
В.П. СЕРГЄЄВ, 2013

Вуглецеві наноматеріали характеризуються високою сорбційною ємністю, швидкою кінетиною, здатністю діяти в широкому діапазоні рН. Можливості використання їх для очищення питної води вивчено поки що недостатньо, хоча ці сорбенти за ефективністю значно перевищують традиційне активоване вугілля [28]. У пропонуваній статті наведено результати вивчення сорбційної активності АВВМ стосовно активного хлору та хлорорганічної сполуки – метиленового блакитного. Вибір адсорбатів зумовлено такими міркуваннями: хлор у вигляді соляної кислоти, хлорного вапна, гіпохлоритів, хлоратів та хлорорганічних сполук широко застосовують у багатьох галузях виробництва, в медицині та військовій токсикології [2, 15, 23]. Через масштабність використання й високу токсичність хлор та його сполуки є небезпечними забруднювачами довкілля [6]. Вони можуть потрапляти в стічні води та, ймовірно, в питну воду.

Особливе значення має застосування активного хлору для стерилізації та знезараження води. Активними є молекулярний хлор і його кисневі сполуки, розчинні у воді. Вміст хлору регламентовано стандартом ДСанПІН 2.2.4-171-10 “Гігієнічні вимоги до води, призначеної для споживання людиною” (№ 452/17747), згідно з яким концентрація залишкового хлору у воді не повинна перевищувати для вільного хлору 0,3–0,5, для зв’язаного – 0,8–1,2 мг/л. Значну небезпеку становлять сполуки хлору з органічними речовинами, переважно з кислотами водного гумусу. У процесі хлорування води можуть утворюватися до 50 галогенумісних сполук (летких і нелетких). Побічні продукти дезінфекції, зокрема тригалометани, можуть накопичуватися організмом і чинити на нього канцерогенний та мутагенний вплив [7, 16, 19]. Їх занесено до переліку органічних речовин, обов’язкових для контролю в питній воді, згідно зі стандартом ДСанПІН № 383 від 12 листопада 1999 року.

Як маркер хлорорганічних речовин на цьому етапі досліджень було використано барвник метиленовий блакитний (МБ). Закономірності адсорбції його на АВВМ можна екстраполювати для прогнозування адсорбції інших великих молекул органічної природи – пестицидів, хлор-

органічних сполук, гумінових кислот, білків тощо [17]. У процесах очищення води метиленовий блакитний застосовують при тестуванні активованого вугілля.

Існують різні способи очищення води від залишків активного хлору та хлорорганічних сполук. Одним із поширених ефективних методів є сорбційне очищення за допомогою вуглецевих сорбентів [9, 11]. Практичного значення набувають вуглецеві наноструктурні сорбенти [4, 24]. Тому проведення досліджень, представлених у статті, є доцільним та актуальним.

Експериментальна частина

Сорбцію активного хлору та метиленового блакитного з водних розчинів вивчали при статичних умовах на зразках АВВМ-25, АВВМ-41 і АВВМ-66 із різним ступенем випалу – 25%, 41% та 66% і, відповідно, з різною пористою структурою ($V_s = 0,32; 0,76; 0,98 \text{ см}^3/\text{г}$) та порівнювали з вуглеволокнистим сорбційним матеріалом виробництва Республіки Білорусь “Бусофіт Т” (далі “Бусофіт”) із $V_s = 0,35 \text{ см}^3/\text{г}$. Пористу структуру сорбентів попередньо оцінювали за поглинанням пари бензолу [26]. Зразки АВВМ-25 та “Бусофіту” належать до мікропористих, АВВМ-41 і АВВМ-66 – до супермікропористих.

Як модель активного хлору ($\text{Cl}_2^{\text{акт}}$) було застосовано хлор, що утворюється при розчиненні у воді нейтрального гіпохлориту кальцію з високим вмістом активного хлору в сухій речовині (55%). Гіпохлорити з різним вмістом активного хлору використовують як альтернативні рідкому хлору реагенти [20]. Концентрація активного хлору у водному розчині дорівнювала 25, 50 і 100 мг/л.

Маса наважки сорбенту становила 0,01–0,03 г. Наважку вугілля попередньо висушували при 105 °С до сталої маси, зважували з точністю до $1 \cdot 10^{-4}$ г, вміщували в конічну колбу ємністю 100 см³, додавали 25 мл розчину гіпохлориту кальцію відповідної концентрації, закривали пробкою та збовтували на апараті для струшування типу АВУ-1 або АВУ-6С протягом 2 год із частотою 135–140 коливань на хвилину. Після збовтування наважку з розчином центрифугу-

вали протягом 15 хв. Освітлений таким чином розчин контролювали згідно з методиками визначення вмісту речовини.

Водні розчини метиленового блакитного готували з відповідного реагенту марки “х.ч.” у формі солі – хлорату четвертинної амонієвої основи з формулою $C_{16}H_{18}N_3SCl$. Вихідна концентрація метиленового блакитного становила 150–1500 мг/л, маса наважки сорбентів – 0,05 г.

Вміст активного хлору в воді визначали йодометричним методом згідно з роботою [14] і ГОСТ 18190-72, вміст метиленового блакитного – колориметричним методом згідно з ГОСТ 4453-74.

Ступінь вилучення речовини розраховували за методикою обчислення ступеня вилучення фенолу, наведеною в роботі [26].

Величину питомої адсорбції розраховували за рівнянням Фрейндліха:

$$a = \alpha \cdot C_p^{1/n} \quad (1)$$

де a – питома адсорбція, мг/г; C_p – рівноважна концентрація, мг/л; α та n – коефіцієнти (константи): величина константи α визначає висоту кривої над віссю абсцис і суттєво змінюється залежно від природи сорбенту та сорбату; коефіцієнти можна визначити графічно, якщо прологарифмувати рівняння (1); $1/n$ – константа (адсорбційний показник), що залежить від природи адсорбенту й температури розчину.

Результати та обговорення їх

Відомо, що адсорбційна ємність вуглецевих матеріалів залежить переважно від таких характеристик, як об’єм сорбційного простору, розмір пор та розподіл їх. Окрім того, слід ураховувати розміри, форму, заряд частинок і концентрацію сорбованих речовин, температуру, величину рН середовища, концентрацію супутніх речовин у розчині, ступінь протонування іонообмінних груп на поверхні сорбенту, заряд поверхні та деякі інші фактори [17].

Сорбційну здатність адсорбентів щодо конкретних речовин було оцінено методом ізотерм адсорбції в рідкій фазі, який описує розподіл речовини між адсорбентом і розчином в умовах досягнення рівноважної концентрації та повно-

го насичення сорбенту. При вивченні адсорбційних процесів у часі на зразках АВВМ і “Бусофіту” при різній вихідній концентрації хлору в розчині (25, 50 і 100 мг/л) установлено, що найбільшу питому адсорбцію має зразок АВВМ-66. На рис. 1 наведено залежність адсорбції хлору з розчину із початковою концентрацією 50 мг/л зразками АВВМ та “Бусофіту” від тривалості сорбції. Так, в умовах експерименту рівноважна адсорбція досягається за 2 год для всіх зразків і становить: для АВВМ-66 – 432 мг/г, для АВВМ-41 – 400 мг/г, для “Бусофіту” – 253 мг/г, а для АВВМ-25 – лише 182 мг/г. У перші 30 хв для зразка АВВМ-66 адсорбція становить 87% від рівноважної, натомість для АВВМ-25 – тільки 56%. Рівноважна адсорбція для зразка АВВМ-66 у 2,4 раза більша, ніж для АВВМ-25. Близьке до наведеного співвідношення величин адсорбції спостерігається також і для інших вихідних концентрацій хлору. Установлену закономірність зумовлено раніше визначеною особливістю АВВМ-66, а саме підвищеною порівняно з іншими зразками мікропористістю [26].

Якщо порівнювати ємність АВВМ-66 щодо хлору з ємністю інших зразків вугілля, то слід зазначити, що вона значно більша, ніж у промислових зразках марки АР-В (260 мг/г) та БАУ (270 мг/г), а також перевищує ємність вугілля СКТ [22]. Така відмінність пояснюєть-

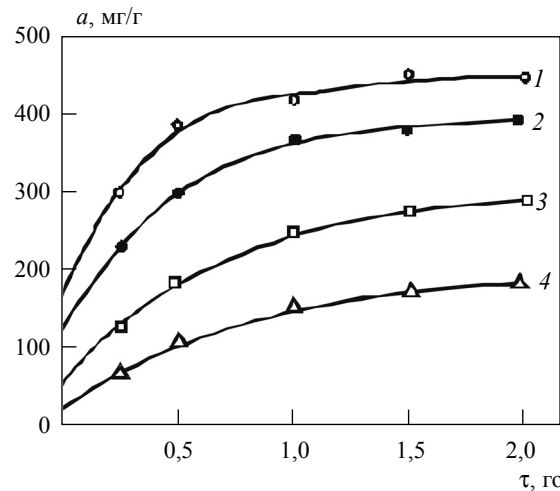


Рис. 1. Кінетика адсорбції Cl_2 акт ($C_0 = 50$ мг/л) сорбентами АВВМ-66 (крива 1), АВВМ-41 (крива 2), “Бусофіт” (крива 3), АВВМ-25 (крива 4)

Таблица 1. Характеристики пористої структури сорбентів

Найменування зразка сорбенту	Основні параметричні характеристики пористості, см ³ /г		
	V_s	V_{mi}	V_{me}
БАУ	0,35	0,10	0,25
АР-В	0,45	0,15	0,30
СКТ	0,40	0,25	0,36
АВВМ-66	0,98	0,65	0,33
АВВМ-41	0,76	0,51	0,25
АВВМ-25	0,32	0,26	0,06
Бусофіт	0,35	0,28	0,07

Прим. V_s – сумарний об'єм пор, V_{mi} – об'єм мікропор, V_{me} – об'єм мезопор

Таблица 2. Показники сорбції хлору на АВВМ-66 ($C_0 = 100$ мг/л)

Маса наважки сорбенту, г	C_p , мг/л	$lg C_p$	a , мг/г	$lg a$
0,0096	37,17	1,57	643,80	2,81
0,0097	37,16		641,20	
0,0154	14,85	1,29	548,30	2,72
0,0148	26,55		491,50	
0,0199	8,49	0,89	456,30	2,61
0,02015	5,16		464,70	
0,0230	3,89	0,46	414,80	2,61
0,0250	2,14		388,70	
0,0301	4,25	0,32	315,20	2,51
0,0296	1,06		331,89	

Таблица 3. Показники сорбції хлору на АВВМ-66 ($C_0 = 50$ мг/л)

Маса наважки сорбенту, г	C_p , мг/л	$lg C_p$	a , мг/г	$lg a$
0,010	30,44	1,47	391,20	2,62
0,0097	29,03		432,40	
0,0151	19,47	1,30	404,40	2,61
0,0149	20,53		395,50	
0,0202	15,58	1,19	340,80	2,54
0,0202	15,22		344,30	
0,0248	12,39	1,06	303,30	2,50
0,0240	10,62		328,20	
0,0305	5,31	0,79	293,00	2,46
0,0304	7,08		282,10	

ся структурними характеристиками цих сорбентів (табл. 1).

Таким чином, активність зразків вугілля залежить насамперед від ступеня розвитку в них тонкої пористої структури. Майже вся питома поверхня активованого вугілля визначається внутрішньою мікро- й мезопористістю. На ній відбуваються інтенсивні процеси сорбції, в ос-

нові яких лежить взаємодія енергетично ненасичених атомів вуглецю з молекулами адсорбованих речовин. У процесі адсорбції з водних розчинів домінуючим чинником є градієнт хімічного потенціалу сорбенту (системи). Швидкість сорбції обмежено підведенням сорбованої речовини до зерна сорбенту (зовнішнє перенесення) та переміщенням його молекул усередині

зерна пористого сорбенту (внутрішнє перенесення). Власне сорбція (заповнення мікропор) відбувається настільки швидко, що не впливає на кінетику процесу загалом [12].

У таблицях 2–4 наведено результати дослідження залежності адсорбції хлору від його рівноважної концентрації в розчинах із різною вихідною концентрацією та масою наважки сорбенту. У формулах (2)–(4) визначено коефіцієнти рівняння Фрейндліха. Тривалість експерименту – 2 год. Усі дані наведено для зразка АВВМ-66.

Рівняння Фрейндліха для концентрації хлору $C_0 = 100$ мг/л:

$$a = 216,15 \cdot C_p^{0,25} \quad (2)$$

Рівняння Фрейндліха для концентрації хлору $C_0 = 50$ мг/л:

$$a = 177,8 \cdot C_p^{0,257} \quad (3)$$

Загалом рівняння Фрейндліха показує, що питома адсорбція (a) буде тим більшою, чим більша рівноважна концентрація (C_p). При вихідній концентрації хлору 100 мг/л і $C_p = 37,17$ мг/л питома адсорбція зразком АВВМ-66 становить 643,8 мг/г, при вихідній концентрації адсорбату 50 мг/л і $C_p = 29,03$ мг/л вона дорівнює 432 мг/г, а при вихідній концентрації 25 мг/л і $C_p = 16,46$ мг/л – 235,8 мг/г.

У нашому дослідженні джерелом активного хлору слугував гіпохлорит кальцію, що розкладається у водних розчинах із виділенням іонів хлору, яким притаманна висока хімічна активність. Сорбція хлору на АВВМ є досить сильною. При багаторазовому відмиванні дистильованою водою насиченого хлором зразка в розчин переходить не більш ніж 10% адсорбованого хлору, що свідчить

про хімічну взаємодію хлору з вуглецем сорбенту (хімічну сорбцію). Цей факт підтверджують і інші автори: встановлено, наприклад, що така хімічна взаємодія має складний характер – можуть відбуватися адсорбція, реакції заміщення, приєднання та ін. [21, 22]. Характер взаємодії змінюється залежно від складу вуглецевого матеріалу, наявності реакційноздатних домішок, що сприяють цій взаємодії, хімічної природи поверхні, характеристик пористої структури та інших чинників, до яких нині відносять також наявність наночастин у структурі сорбенту. З усіх зафіксованих у структурі досліджуваного матеріалу наночастин [25] найкраще вивчено вуглецеві нанотрубки, зокрема їхні сорбційні властивості [5]. Наявність усередині різних структур нанорозмірних порожнин відкриває нові можливості для дослідження механізмів хімічної й фізичної сорбції, капілярних явищ та інших ефектів.

У процесі розроблення й апробації вуглецевих сорбентів сформовано перелік стандартизованих тестів, потрібних для атестації їх. Одним із них є метод визначення адсорбції барвника метиленового блакитного з водних розчинів [3]. Труднощі дослідження поверхневої сорбції багатоатомної молекули вуглецевими наноструктурами пов'язано, як відомо, із властивою цим молекулам анізотропією, через яку сорбційні характеристики залежать не тільки від температури та стану поверхні, а й від орієнтації молекули щодо поверхні сорбенту [5]. Сучасний рівень експерименту не дає змоги враховувати цей чинник, тому ми оперуємо усередненими сорбційними характеристиками.

Таблиця 4. Показники сорбції хлору на АВВМ-66 ($C_0 = 25$ мг/л)

Маса наважки сорбенту, г	C_p , мг/л	$\lg C_p$	a , мг/г	$\lg a$
0,0104	16,46	1,17	164,20	2,30
0,0104	12,47		235,80	
0,0149	12,21	1,06	128,20	2,19
0,0151	11,15		183,40	
0,0204	7,97	0,87	166,90	2,24
0,0203	6,90		178,30	
0,0251	6,02	0,76	151,20	2,19
0,0246	5,31		160,20	
0,0299	4,60	0,70	136,50	2,12
0,0303	5,55		128,40	

Кінетичні криві адсорбції метиленового блакитного наведено на рис. 2. Аналіз їх свідчить, що процес сорбції барвника з вихідною концентрацією 1500 мг/л на всіх зразках вугілля відбувається дуже інтенсивно й уже в перші хвилини досягає 90–95% від рівноважного. Для зразка АВВМ-66 рівновага сорбції встановлюється за 15–20 хв, для інших – за годину. Найбільшу рівноважну адсорбційну ємність щодо метиленового блакитного має зразок АВВМ-66 – 545 мг/г. Найменшу адсорбційну ємність має «Бусофіт» – близько 280 мг/г. Значення цього показника для зразків АВВМ-25 та АВВМ-41 становлять 360 мг/г і 465 мг/г відповідно.

Методом сталої наважки та змінної концентрації отримано ізотерми адсорбції метиленового блакитного (рис. 3) на досліджених зразках вугілля з водного розчину з вихідною концентрацією від 200 до 1500 мг/л. Ізотерми показують, що з її підвищенням величина рівноважної адсорбції зростає для всіх зразків, причому для зразка АВВМ-66 – найінтенсивніше, а для «Бусофіту» – найповільніше.

Одержані дані свідчать про те, що з підвищенням сумарного об'єму пор, частки та об'є-

му в них мезопор (табл. 1) адсорбція барвника на вуглецевих волокнах суттєво зростає. Кількість сорбційних пор, які стають доступними для молекули метиленового блакитного, відповідно збільшується при використанні більш мезопористих сорбентів, якими є АВВМ-41 та АВВМ-66 порівняно з АВВМ-25 та «Бусофітом». Відомо, що адсорбція метиленового блакитного дає уявлення про поверхню активного вугілля з порами, діаметр яких більший за 1,5 нм. Молекула барвника має відносно великі лінійні розміри, однак було встановлено, що через резонанс трьох кілець вона адсорбується як плоска пластина [8]. При цьому взаємодія між функціональними групами метиленового блакитного та сорбенту відбувається за донорно-акцепторним механізмом [1].

Загалом, порівнюючи адсорбцію метиленового блакитного на інших зразках вугілля у відповідних умовах [10], слід зазначити, що при рівноважній концентрації 400 мг/л вона становить для КАД – 35, бурого вугілля – 102, антрациту – 110, ОУ-сухого – 270 (освітлене вугілля), А-лужного – 305 мг/г. Таким чином, рівноважна питома адсорбція АВВМ-66 у 1,76 раза

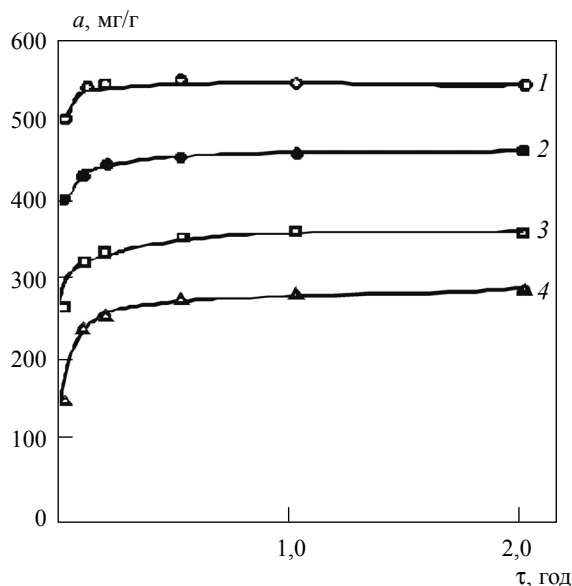


Рис. 2. Кінетика адсорбції метиленового блакитного ($C_0 = 1500$ мг/л) сорбентами АВВМ-66 (крива 1), АВВМ-41 (крива 2), АВВМ-25 (крива 3), «Бусофіт» (крива 4)

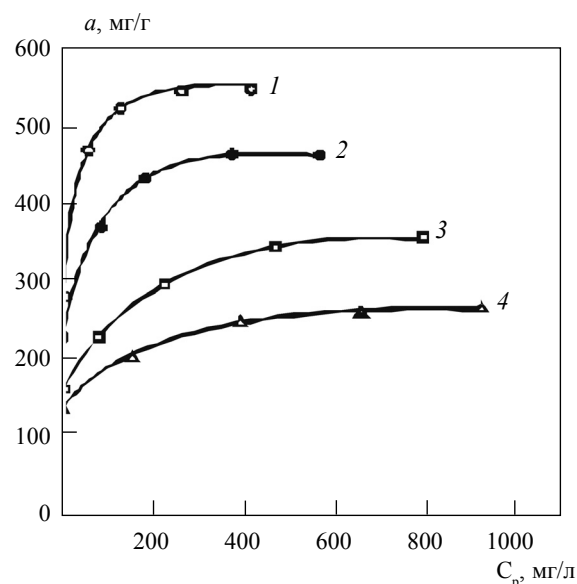


Рис. 3. Ізотерми адсорбції метиленового блакитного сорбентами АВВМ-66 (крива 1), АВВМ-41 (крива 2), АВВМ-25 (крива 3), «Бусофіт» (крива 4)

більша, ніж у вугілля А-лужного, й у 15,6 раза більша, ніж у вугілля КАД.

При розчиненні у воді метиленового блакитного спостерігається підкислення розчину. При підвищенні концентрації барвника до 1500 мг/л рН розчину знижується до 3,9. Це, ймовірно, пов'язано з гідролізом МБ. Під час сорбції, навпаки, спостерігається підвищення рН, що може бути пов'язано як зі зменшенням концентрації барвника в розчині, так і з адсорбцією (нейтралізацією) соляної кислоти вуглецевими сорбентами [17].

Дослідження десорбції метиленового блакитного шляхом промивання АВВМ-66 дистильованою водою при 20 °С показало, що із сорбенту вилучається 20% барвника. Подальша обробка зразка АВВМ-66 розчинами NaCl та 0,1 н розчином HCl протягом 24 год практично не вплинула на вміст у волокні МБ. Це може свідчити про те, що частину барвника закріплено на поверхні сорбенту за рахунок слабких фізичних сил [13], а відсутність впливу рН на величину адсорбції вказує, очевидно, на те, що іонний обмін при поглинанні метиленового блакитного АВВМ відсутній.

Таким чином, найбільш придатними для очищення води від хлору й хлорорганічних речовин із великим розміром молекул є зразки вугілля АВВМ-66 і АВВМ-41. Цими даними підтверджуються результати, отримані нами раніше при порівнянні сорбційної активності ГАУ та АВВМ щодо п-хлораніліну [10]. Було встановлено більшу ефективність активованих вуглеволоконистих матеріалів, що зумовлено відмінними структурними характеристиками сорбентів. Показано придатність АВВМ із випалом 24–37% для сорбції обмежено розчинних органічних речовин, а зі ступенем активації 62–66% – для сорбції поверхнево-активних речовин та барвників.

Висновки

Проведено порівняльне дослідження сорбції активного хлору й метиленового блакитного за допомогою зразків активованих вуглеволоконистих матеріалів із різною пористою структурою та матеріалу “Бусофіт Т”.

Установлено високу адсорбційну активність зазначених сорбентів щодо хлору. Найактивнішим

визнано зразок АВВМ-66 із сорбційним об'ємом пор $V_s = 0,98 \text{ см}^3/\text{г}$, він у 2,2–2,4 раза перевищує активність АВВМ-25 із $V_s = 0,32 \text{ см}^3/\text{г}$ та “Бусофіту Т”. Великі молекули метиленового блакитного краще сорбуються у мезопорах, а сорбція хлору відбувається переважно в мікропорах.

Використання різних типів активованих вуглеволоконистих матеріалів із нанорозмірною структурою та широким спектром наноформ (наноцибуліни, нанографіт, нановолокна, нанотрубки, нанонитки) значно розширює можливості сорбційного способу очищення води від ряду забруднювачів, зокрема від залишкового хлору, хлорорганічних сполук та барвників.

С использованием колориметрического и иодометрического методов изучены закономерности адсорбции хлора и красителя метиленового голубого наноструктурным активированным углеволоконистым материалом АУВМ “Днепр”-МН. При помощи уравнения Фрейндлиха рассчитаны предельные значения сорбции и константы адсорбционного равновесия для исследуемых образцов АУВМ с различной пористой структурой.

Ключевые слова: наноструктурный активированный углеволоконистый материал, сорбция, хлор, хлорорганические загрязнители воды, метиленовый голубой

1. Балыкин В.П., Ефремова О.А., Булатов А.В. // Вестник Челябинского гос. ун-та. Серия 4. Химия. 2004. № 1. С. 46.
2. Бова А.А., Горохов С.С. Военная токсикология и токсикология экстремальных ситуаций: учебник. Минск: Изд-во БГМУ, 2005. 662 с.
3. ГОСТ 4453-74. Уголь активный осветляющий древесный порошкообразный. Технические условия. М., 1993. 23 с.
4. Гражулене С.С., Редькин А.Н., Телегин Г.Ф., Золотарева Н.И. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2008. Т. 74, № 9. С. 7.
5. Елецкий А.В. // Успехи физических наук. 2004. Т. 174, № 11. С. 1191.
6. Забродский П.Ф., Германчук В.Г., Мандыч В.Г., Иванов Д.Ю. // Токсикологический вестник. 2007. № 1. С. 14.
7. Зайцева Н.В., Долгих О.В., Нурисламова Т.В. // Гигиена и санитария. 2004. № 1. С. 66.
8. Кинле Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение: Пер. с нем. Л.: Химия, 1984. 216 с.
9. Кирсанов М.П. Разработка и применение адсорбционных процессов в технологиях очистки сточных и природных вод от кислород-, азот- и хлорсодержащих органических соединений. Автореф. дис. ... докт.

- техн. наук: 25.00.36. Ин-т вод. и экол. проблем СО РАН. Кемерово, 2007. 53 с.
10. Клименко Н.А., Кожанов В.А., Бартницкий А.Е. и др. // Химия и технология воды. 1989. Т. 11, № 1. С. 25.
 11. Кондратьев С.В., Витковский А.М. Средства добычи воды: учебное пособие. Минск: Изд-во БНТУ, 2011. 420 с.
 12. Кульский Л.А. Основы химии и технологии воды. К.: Наукова думка, 1991. 568 с.
 13. Кульский Л.А., Калинийчук Е.М. Активированные угли и их применение в технике очистки воды. К.: Вища школа, 1958. 80 с.
 14. Кульский Л.А., Левченко Т.М., Петров М.В. Химия и микробиология воды. К.: Вища школа, 1976. 205 с.
 15. Куценко С.А., Бутомо Н.В., Гребенюк А.Н. и др. Военная токсикология, радиология и медицинская защита: учебник / Под ред. С.А. Куценко. СПб.: Фолиант, 2004. 528 с.
 16. Мокиенко А.В., Петренко Н.Ф., Гоженко А.И. // Актуальные проблемы транспортной медицины. 2007. № 1. С. 138.
 17. Мухина О.Ю., Пискунова И.А., Лысенко А.А. // ЖПХ. 2003. Т. 76, вып. 6. С. 926.
 18. Полянский Н.Г., Горбунов Г.В., Полянская Н.П. Методы исследования ионитов. М.: Химия, 1976. 208 с.
 19. Сова Р.Е., Карякина Н.А., Сноз С.В., Шилина В.Ф. // Современные проблемы токсикологии. 2001. № 3. С. 64.
 20. Слипченко В.А., Слипченко А.В. // Вода і водоочисні технології. 2008. № 1. С. 26.
 21. Ставицкая С.С., Гоба В.Е., Каргель Н.Т. // ЖПХ. 2002. Т. 75, № 13. С. 1997.
 22. Ставицкая С.С., Томашевская А.Н., Гоба В.Е. и др. // ЖПХ. 2004. Т. 77, вып. 9. С. 1462.
 23. Шальгин А.С. Каталитический синтез и превращение хлорсодержащих соединений Cl-C₂ углеводородов. Автореф. ... дис. канд. хим. наук: 02.00.15. Ин-т катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. Новосибирск, 2012. 17 с.
 24. Шолудько Д.П., Ковзун И.Г., Проценко И.Т. и др. // Нанострукт. материаловед. 2009. №. С. 83.
 25. Щербицька О.В., Гарбуз В.В., Кліпов В.Д. та ін. // Нанострукт. материаловед. 2010. № 4. С. 39.
 26. Щербицька О.В., Клевцов В.М., Кліпов В.Д. та ін. // Нанострукт. материаловед. 2009. № 1. С. 60.
 27. Щербицька О.В., Клевцов В.М., Кліпов В.Д. та ін. // Нанострукт. материаловед. 2009. № 2. С. 75.
 28. Mauter M.S., Elimelech M. // Environ. Sci. Technol. 2008. V. 42. P. 5843.

INVESTIGATIONS OF SORPTION PROPERTIES OF ACTIVATED CARBON FIBROUS MATERIALS

PART III. ADSORPTION OF ACTIVE CHLORINE AND CHLORINE DERIVATIVES

I.V. Kononko, O.V. Shcherbytska, V.D. Klipov, V.M. Klevtsov, V.P. Sergieiev

SUMMARY

The results of the comparative study of chlorine and methylene blue hydrate (marker of chlorinorganic compounds) adsorption by the samples of nanostructured activated carbon fibrous materials NACM (ABBМ “Днепр”-МН) and the material “Busofit T” have been shown. The relevance of the topic is determined by the large scale of chlorine and chlorinorganic compounds using as well as their high toxicity, because of which they are considered to be the dangerous environmental pollutants. One of effective methods of water purification is the adsorption. As a model of active chlorine used chlorine formed when the neutral calcium hypochlorite was dissolved in water (the active chlorine content in dry matter was 55%). Its experimental concentration in aqueous solutions was 25, 50 and 100 mg/l. Aqueous solutions (initial concentration of 150–1500 mg/l) of methylene blue were prepared from the salt with chemical formula C₁₆H₁₈N₃SCl. Adsorption from solutions has been studied under static conditions on samples of NACM-25, NACM-41 and NACM-66 with 25%, 41% and 66% degrees of roasting and respectively, with different porous structure (V_s = 0.32; 0.76; 0.98 cm³/g) and carbon fibrous material “Busofit T” with V_s = 0.35 cm³/g. The porous structure of the sorbents was evaluated by

absorption of benzene vapor. The content of chlorine in water was determined by iodometric, the content of MB – by colorimetric methods. The degree of extraction of the substance was calculated as well as the value of specific adsorption by the Freundlich equation.

Have been established that the adsorption activity of the NACM samples toward chlorine and MB depends primarily on the degree of fine porous structure. Using the Freundlich equation were calculated the boundary values of sorption and adsorption equilibrium constants. The study of desorption indicates the chemical interaction between chlorine and carbon sorbent; part of MB is fixed on the surface of adsorbent by weak physical forces. Adsorption activity of NACM-66 with sorption pore volume (V_s = 0,98 cm³/g) at 2.2–2.4 times exceeds the activity of NACM-25 (V_s = 0,32 cm³/g) and “Busofit T” (V_s = 0.35 cm³/g) toward chlorine. The number of adsorption pores accessible for molecules of methylene blue increases when using the mesoporous adsorbents, namely NACM-41 (V_s = 0,76 cm³/g) and NACM-66 compared to NACM-25 and “Busofit T”.

Key words: nanostructured activated carbon fibrous material, adsorption, chlorine, water chlororganic pollutant, methylene blue hydrate