

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РАЗНЫХ УГЛЕЙ ДЛЯ  
АДСОРБЦИОННОЙ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД  
ОТ НИТРОАМИНОВ****USING OF DIFFERENT COALS FOR ADSORPTION  
OF NITROAMINES FROM WASTE WATER**© 2013 Островка Я.В., Островка В.И.,  
Мороз А.В., Попов Е.В., д.т.н.,  
Швец В.И. к.х.н. (ИХТ ВНУ)Ostrovka Y.V., Ostrovka V.I., Moroz A.V.,  
Popov E.V., Doctor of Technical Sciences,  
Shvets V.I., PhD in Chemistry (IChT ENU)

*Исследовано влияние положения заместителей в молекулах нитроаминов на примере нитроанилинов на величину их адсорбции разными углями из водных растворов. На основании экспериментальных данных по адсорбции нитроанилинов рассчитаны основные константы динамики адсорбции этих веществ разными углями из водных растворов сточных вод.*

*The influence of substituents in the molecules of nitroamines of the value of their adsorption from aqueous was investigated. Based on experimental data of the adsorption of nitroanilines the basic constants of adsorption of these compounds from aqueous solutions of sewages on activated coals were calculated.*

Ключевые слова: угли активированные, сточные воды, нитроамины, нитроанилины, извлечение, адсорбция, очистка, утилизация.

Keywords: activated charcoal, waste water, nitroamine, derivatives, nitroaniline, extraction, adsorption, purification, recycling.

\*\*\*\*\*

**В** химической промышленности широкое применение для очистки отдельных видов промышленных сточных вод нашли локальные адсорбционные установки. Их использование целесообразно в случаях, когда из сточных вод можно извлечь и вернуть в производство ценные химические вещества. Таким путем, например, производится очистка сточных вод от нитрофенола, нитробензола, динитрохлорбензола, латекса, стирола, некаля и др. [1].

Процесс адсорбционной очистки сточных вод на локальных установках с последующей утилизацией извлеченных соединений обычно осуществляют в адсорбционных колоннах с неподвижным слоем сорбента. Через слой активного угля фильтруют сточную воду до проскока, после чего к выходу первой колонны подключают вторую со свежим или регенерированным углем. Обе колонны работают до появления проскока на выходе второй колонны. Процесс проводят до тех пор, пока активный уголь в первой колонне насытится полностью. Об этом судят по выравниванию концентраций извлекаемого органического компонента до и после подачи на первую адсорбционную колонну сточных вод. Насыщенный адсорбент подвергают регенерации с выделением ценных продуктов.

Промышленные сточные воды ряда химических производств в значительной степени загрязнены нитроаминами, которые практически не подвергаются деструкции в условиях биологической очистки в аэротенках [2]. В то же время, нитроанилины являются ценным химическим сырьем [3]. Поэтому с целью извлечения их из сточных вод и возврата в производство, а также для уменьшения нагрузки на станцию биологической очистки промышленных стоков с трудноокисляемыми веществами, были проведены исследования адсорбционной очистки сточных вод производств о-нитроанилина и п-хлор-о-нитроанилина.

Промышленные сточные воды данных производств образуются на стадиях фильтрации и промывки готовых продуктов. Количество промышленных стоков составляет до 10 м<sup>3</sup>/т готового продукта в производстве о-нитроанилина и до 30 м<sup>3</sup>/т готового продукта в производстве п-хлор-о-нитроанилина. Содержание органических веществ в пересчете на о-нитроанилин составляет до 2,2 кг/м<sup>3</sup> для сточных вод производства о-нитроанилина и до 1,0 кг/м<sup>3</sup> в пересчете на п-хлор-о-нитроанилин в сточных водах соответствующих производств. Кроме того, сточные воды содержат значительные количества неорганических веществ: до 6 % хлористого аммония и до 7 % аммиака. Ранее было установлено, что биологический показатель «отношение величины биологического потребления кислорода (БПК) к величине химического потребления кислорода (ХПК)» для сточных вод обоих производств, составляет 0,01-0,05; что свидетельствует о высокой токсичности органических компонентов в стоках. Такие вещества практически не перерабатываются микроорганизмами в процессе их жизнедеятельности.

Основываясь на полученных данных, был исследован процесс адсорбционной очистки сточных вод производств о-нитроанилина и п-хлор-о-нитроанилина на активных углях. Адсорбционная емкость углей по этим веществам приведена в табл. 1.

**Адсорбция о-нитроанилина (числитель) и п-хлор-о-нитроанилина (знаменатель) из промышленных сточных вод на угле КАД-йодный и на активированном антраците**

Масса угля, кг×10 <sup>-1</sup>	Пропущено воды, дм <sup>3</sup>	Пропущено вещества, кг·10 <sup>-1</sup>	Сорбировалось вещества, кг×10 <sup>-1</sup>	Динамическая емкость сорбента, %
Уголь КАД-йодный				
30,0/21,1	3,0/5,5	6,00/4,60	4,20/3,13	14,0/14,7
10,0/28,9	1,0/6,5	2,00/5,35	1,44/4,07	14,4/14,1
25,0/15,0	2,5/3,5	5,00/2,88	3,80/2,06	15,2/13,7
16,0/11,0	1,5/3,0	3,00/2,48	2,47/1,60	15,4/14,5
Активированный антрацит				
10,0/14,8	1,0/3,5	2,00/2,88	1,01/1,50	10,1/10,1
25,0/29,0	2,0/6,0	4,00/4,95	2,64/3,10	10,5/10,7
16,0/22,0	1,3/5,5	2,60/4,60	1,55/2,17	9,7/9,8
30,0/10,6	2,5/3,0	5,00/2,48	3,10/1,09	10,3/10,3

Исследовано влияние величины pH на величину сорбции этих веществ. Как следует из приведенных данных (табл. 1) максимум их адсорбции достигается при pH, равном 6-7. Поэтому дальнейшие исследования по адсорбции из водных растворов о-нитроанилина и п-хлор-о-нитроанилина проводили при нейтральном значении этого показателя – 7. Изотермы адсорбции измеряли по равновесным концентрациям, близким к растворимости ( $C_s$ ). По изотермам адсорбции были рассчитаны величины максимальной удельной адсорбции  $a_{\infty}$ . Расчет производили по уравнению изотерм парциальной адсорбции [4]:

$$K_i = \frac{C_{i(a)} \cdot C_{H_2O}}{C_i \cdot C_{H_2O(a)}} \cdot \left( \frac{K_s \cdot C_s}{C_{H_2O}} \right)^{\theta_i} \quad (1),$$

где:  $K_i$  – константа адсорбционного равновесия;  $C_i$  и  $C_{H_2O}$  – равновесные концентрации, выраженные в молях на 1кг воды в растворе;  $C_{i(a)}$  и  $C_{H_2O(a)}$  – концентрации, выраженные в молях на 1кг адсорбента в адсорбированном состоянии;  $C_s$  – растворимость вещества в воде, выраженная в молях на 1кг воды.

Для удобства расчета изотермы адсорбции ограниченно растворимых веществ из водных растворов уравнение (1) можно преобразовать в выражения (2):

$$a_{H_2O} = \frac{V_a - a_i \cdot U_i}{U_{H_2O}} \quad \text{и} \quad C_{ia} = \frac{a_i}{\frac{V_a - a_i \cdot U_i}{U_{H_2O}}} \quad (2),$$

где:  $a_{H_2O}$  и  $a_i$  – количество молей адсорбированной воды и вещества, приходящееся на единицу массы адсорбента;  $U_i$  и  $U_{H_2O}$  – молярный объем вещества и воды, выраженной в см<sup>3</sup>/моль;  $V_a$  – удельный адсорбционный объем адсорбента, выраженный в см<sup>3</sup> на 1 г адсорбента.

Уравнение (1) также можно записать в следующем виде (3):

$$a_i = \frac{K_i \cdot V_a}{C_{H_2O} \cdot U_{H_2O}} - \frac{a_i \cdot U_i \cdot C_i}{U_{H_2O} \cdot \varphi}, \quad (3),$$

откуда

$$a_i = \frac{\frac{K_i \cdot V_a \cdot C_i}{C_{H_2O} \cdot U_{H_2O} \cdot \varphi}}{1 + \frac{K_i \cdot C_i}{C_{H_2O} \cdot U_{H_2O} \cdot \varphi}} \quad (4),$$

где  $\varphi$  – коэффициент активности.

Удельный адсорбционный объем адсорбента  $V_a$  можно представить в следующем виде:

$$V_a = U_i \cdot \frac{V_a}{U_i} \quad (5),$$

где отношение  $V_a/U_i = a_{\infty}$  представляет собой максимальное количество молей i-го компонента, которое может занять удельный адсорбционный объем пор адсорбента при условии полного вытеснения из них всей адсорбированной воды, т.е.  $a_{\infty}$  – максимальная удельная адсорбция компонента.

Обозначив произведение постоянных величин через  $\beta_{\omega}$ , получим следующее выражение:

$$\frac{K_i \cdot U_i}{C_{H_2O} \cdot U_{H_2O}} = \beta_{\omega} \quad (6),$$

и введя обозначения  $a_{\infty}$  и  $\beta_{\omega}$  в уравнение (4), получим:

$$a_i = \frac{a_{\infty} \cdot \beta_{\omega} \cdot C_i \cdot 1/\varphi}{1 + \beta_{\omega} \cdot C_i \cdot 1/\varphi} \quad (7).$$

Отсюда после преобразования можно получить соотношение:

$$\frac{C_{\text{ш}}}{a_i} = \frac{1}{a_{\infty} \cdot \beta_{\omega} \cdot 1/\varphi} + \frac{1}{a_{\infty}} \cdot C_i \quad (8),$$

которое формально соответствует выражению изотермы адсорбции Лэнгмюра:

$$\frac{C}{a} = \frac{1}{a_m \cdot b} + \frac{1}{a_m} \cdot C \quad (9),$$

где:  $a$  – величина удельной адсорбции при равновесной концентрации  $C$ , выраженная в молях или миллиграммах на 1 грамм адсорбента;  $a_m$  – предельная величина удельной адсорбции, выраженная в молях или миллиграммах на 1 грамм адсорбента;  $b$  – константа.

Уравнение (8) в координатах  $C_i/a_i - C_i$  описывается кривой, которая в области малых значений  $C_i$  переходит в прямую, отсекающую на оси  $C_i/a_i$  отрезок, численно равный отношению  $1/(a_{\infty} \cdot \beta_{\omega})$ , так как при  $C_i \rightarrow 0$  коэффициент  $\varphi \rightarrow 1$ . Величина  $a_{\infty}$  находится по величине котангенса угла наклона этой прямой к оси  $C_i$ . Зная величину  $a_{\infty}$ , легко можно найти  $\beta_{\omega}$ . Из этого следует, что в данном случае по уравнению (8) можно рассчитать константу адсорбционного равновесия для адсорбируемого вещества по уравнению:

$$K_i = \frac{\beta_{\omega} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}} \cdot U_{\text{H}_2\text{O}}}{U_i} \quad (10),$$

позволяющее определить величину мольной свободной энергии адсорбции компонента:

$$(-\Delta F^{\circ}) = R \cdot T \cdot \ln K_i \quad (11).$$

По вышеизложенным преобразованиям были рассчитаны величины максимальной удельной адсорбции о-, м-, и п-нитроанилинов и п-хлор-о-нитроанилина на активном угле КАД-йодный и на активированных антрацитах, полученных на пилотной установке НАН Украины [1] и на станции ЦОПС (централизованной очистки промышленных сточных вод) [2]. Величины молярных объемов адсорбентов ( $U_i$ ) определяли как произведение площади проекции критических размеров молекулы на плоскость ( $S_m$ ), наибольшего размера молекулы, нормального к этой плоскости ( $h$ ) и число Авогадро ( $N_a$ ), т.е.:

$$U_i = S_m \cdot h \cdot N_a \quad (12).$$

Площади проекций молекул ( $S_m$ ) находили на основании Ван-дер-Ваальсовых значений радиусов атомов молекул адсорбатов. Значения  $A_{\infty}$  и  $(-\Delta F^{\circ})$ , полученные при расчете изотерм адсорбции для о-, м-, и п-нитроанилинов и п-хлор-о-нитроанилина на активном угле КАД-йодный и активированных антрацитах (1) и (2) (табл. 2-3). Величины их молярных объемов и площадей проекции молекул приведены в табл. 2.

Как видно из данных табл. 2, наибольшей сорбционной емкостью (величиной предельной удельной адсорбции) по отношению к исследуемым органическим веществам обладают активный уголь КАД-йодный и активированный антрацит (1). Низкая сорбционная емкость активированного антрацита (2) объясняется несовершенством технологии активации Донбасских антрацитов на станции ЦОПС.

В ряду исследованных нами изомеров о-, м- и п-нитроанилина, наибольшей величиной предельной удельной адсорбции обладает о-нитроанилин. В то же время, исходя из величин молярных объемов исследованных веществ, можно было предположить максимальную удельную адсорбцию для п-нитроанилина, имеющего минимальный молярный объем. Такое различие в адсорбции о-, м- и п-нитроанилинов предположительно может быть объяснено следующими причинами: молекулы изомеров нитроанилинов содержат в различных положениях по отношению друг к другу амино- и нитрогруппы, а в о-положении этих групп между ними возможно образование внутримолекулярной водородной связи, тогда как в м-положении эти связи значительно ослаблены, а в п-положении практически отсутствуют. Образование внутримолекулярной водородной связи сопровождается уменьшением гидратации молекул органического вещества, обусловленной, прежде всего, ее водородной связью с молекулами воды. Уменьшение гидратации приводит к увеличению адсорбции сорбентом органических молекул, в частности о-нитроанилина, на углеродных активных углях. В п-положении межмолекулярная связь наиболее интенсивна, что затрудняет, в случае п-нитроанилина, его адсорбцию из раствора. Вышесказанное также подтверждается уменьшением величины стандартной дифференциальной мольной свободной энергии адсорбции  $(-\Delta F^{\circ})$ , которая у о-нитроанилина на исследованных адсорбентах больше на 5 % в сравнении с результатами этой величины для п- и м-нитроанилинов (табл. 2).

Таблица 2

Величины  $S_m$ ;  $U_i$ ;  $a_\infty$  и  $-\Delta F^\circ$  исследованных органических веществ на активном угле КАД-йодный и на активированных антрацитах (1) и (2)

Адсорбируемое вещество	$S_m, \text{ \AA}^2$	$U_i = S_m \cdot h \cdot N_A,$ $\text{см}^3/\text{моль}$ (12)	Уголь КАД-йодный		Активированный антрацит			
			$a_\infty,$ моль/г	$-\Delta F^\circ,$ кДж/моль	(1)		(2)	
					$a_\infty,$ моль/г	$-\Delta F^\circ,$ кДж/моль	$a_\infty,$ моль/г	$-\Delta F^\circ,$ кДж/моль
о-нитроанилин	53,63	126,18	2,423	26,39	2,476	26,15	1,459	25,94
м-нитроанилин	57,38	127,85	2,205	25,01	2,200	25,12	1,257	25,11
п-нитроанилин	53,01	118,11	2,225	25,18	2,246	25,27	1,324	24,98
п-хлор-о-нитроанилин	61,13	136,21	2,055	26,64	2,005	26,51	1,044	26,39

Что касается адсорбции п-хлор-о-нитроанилина, то, как и следовало ожидать, исходя из величин его молярного объема ( $U_i$ ) и Ван-дер-Ваальсовой площади молекулы ( $S_m$ ), величина предельной удельной адсорбции его несколько ниже, чем у исследованных нитроанилинов. Стандартное уменьшение дифференциальной мольной свободной энергии адсорбции ( $-\Delta F^\circ$ ) п-хлор-о-нитроанилина превышает аналогичные величины для всех трех изотерм нитроанилина за счет инкремента атома хлора ( $-\Delta F^\circ_{\text{cl}}$ ), содержащегося в молекуле п-хлор-о-нитроанилина. Значение инкремента стандартного уменьшения дифференциальной свободной энергии адсорбции для атома в молекуле п-хлор-о-нитроанилина из водных растворов по отношению к исследованным изомерам нитроанилина на активном угле КАД-йодный и активированных антрацитах приведены в табл. 3.

Таблица 3

Величины инкремента стандартного уменьшения мольной дифференциальной свободной энергии адсорбции атома хлора в молекуле п-хлор-о-нитроанилина на активных углях

Вещество, по отношению к которому вычислен $\text{inc } \Delta F^\circ_{\text{cl}}$	$\text{inc } \Delta F^\circ_{\text{cl}}$					
	КАД-йодный		Активированный антрацит			
	кДж/моль	ккал/моль	1		2	
кДж/моль			ккал/моль	кДж/моль	ккал/моль	
о-нитроанилин	0,25	0,06	0,36	0,05	0,45	0,10
п-нитроанилин	1,46	0,35	1,24	0,30	1,41	0,34
м-нитроанилин	1,63	0,39	0,39	0,33	1,28	0,30

Из представленных в табл. 3 данных следует, что среднее значение  $\text{inc } \Delta F^\circ_{\text{cl}}$  составляет (по отношению к п- и м-нитроанилинам) 1,37 кДж/моль (0,33 ккал/моль); значение  $\text{inc } \Delta F^\circ_{\text{cl}}$  для молекулы п-хлор-о-нитроанилина по отношению к о-нитроанилину значительно меньше. В данном случае оно составляет около 0,5 кДж/моль (0,88 ккал/моль), то есть практически соответствует ошибке измерений данной величины. Сравнимая величина ( $-\Delta F^\circ$ ) при адсорбции о-нитроанилина и п-хлор-о-нитроанилина показывает, что значение дополнительного инкремента стандартного уменьшения свободной энергии адсорбции в молекуле о-нитроанилина за счет образования внутримолекулярной водородной связи ( $\text{inc } \Delta F^\circ_{\text{орто}}$ ) в данном случае практически равна величине  $\text{inc } \Delta F^\circ_{\text{cl}}$  атома хлора, то есть  $\text{inc } \Delta F^\circ_{\text{орто}} \approx \Delta F^\circ_{\text{cl}}$ .

Важным показателем, характеризующим природу активного угля и его адсорбционную способность, является величина суммарного объема адсорбционного пространства ( $V_a$ ). Величину  $V_a$  для активного угля КАД-йодный и для активированных антрацитов (1) и (2) вычисляли по изотермам адсорбции о-, м-, п-нитроанилинов и п-хлоранилина (табл. 2-4) по уравнению:

$$V_a = a_\infty \cdot U_i \quad (13)$$

где:  $a_\infty$  – величина предельной адсорбции п-хлоранилина, моль/г;  $U_i$  – мольный объем адсорбата в жидком состоянии,  $\text{см}^3/\text{г}$ .

Значения суммарного объема адсорбционного пространства, вычисленные по формуле уравнению (13) по величинам  $a_\infty$  и  $U_i$  для исследованных веществ, приведены в табл. 4.

Таблица 4

**Величины суммарного объема адсорбционного пространства ( $V_a$ ) и удельной поверхности ( $S_y$ ) активных углей, найденные по адсорбции исследованных органических веществ из водных растворов**

Вещество	КАД-йодный		Активированный антрацит			
			(1)		(2)	
	$V_a, \text{см}^3/\text{г}$	$S_y, \text{м}^2/\text{г}$	$V_a, \text{см}^3/\text{г}$	$S_y, \text{м}^2/\text{г}$	$V_a, \text{см}^3/\text{г}$	$S_y, \text{м}^2/\text{г}$
п-хлоранилин	0,297	803,2	0,309	836,5	0,184	460,3
о-нитроанилин	0,305	826,3	0,312	844,4	0,184	497,5
м-нитроанилин	0,282	761,9	0,282	760,2	0,161	434,3
п-нитроанилин	0,263	710,1	0,265	716,8	0,156	422,6
п-хлор-о-нитроанилин	0,279	756,5	0,273	738,1	0,142	384,3

Из представленных данных видно, что численные значения  $V_a$  по п-хлоранилину и о-нитроанилину очень близки. Для всех других исследованных адсорбатов они значительно отличаются от соответствующих значений, найденных по адсорбции приведенных выше веществ. Из этого следует, что о-нитроанилин наряду с п-хлоранилином и другими веществами, может быть использован как стандартное вещество, по изотерме адсорбции которого могут быть рассчитаны величины суммарного объема адсорбционного пространства активных углей.

Исходя из найденных значений  $V_a$  для исследованных адсорбентов (по изотерме п-хлоранилина) легко можно рассчитать значения их удельной поверхности ( $S_y$ ):

$$S_y = a_{\infty} \cdot S_m \cdot N_a \quad (14),$$

где:  $a_{\infty}$  – величина предельной адсорбции п-хлоранилина;  $S_m$  – Ван-дер-Ваальсова площадь молекулы п-хлоранилина;  $N_a$  – число Авогадро.

При выражении  $a_{\infty}$  в моль/г и  $S_m$  в  $\text{Å}^2$  уравнение (14) в форме, удобной для расчета удельной поверхности, преобразуется следующим образом:

$$S_y = a_{\infty} \cdot S_m \cdot 10^{-20} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \cdot 10^{-3} = a_{\infty} \cdot S_m \cdot 6,022 \quad (15).$$

Рассчитанные нами по изотермам адсорбции п-хлоранилина значения удельной поверхности исследованных активных углей для о-, п-нитроанилинов и п-хлор-о-нитроанилинов по уравнению (15) представлены в табл. 4.

Из представленных данных видно, что уголь КАД-йодный и активированный антрацит (1) имеют близкие эффективные удельные поверхности. Значительно меньшей удельной поверхностью обладает активированный антрацит (2). Причем, как и в случае определения величин суммарного объема адсорбционного пространства, поверхности активного угля КАД-йодный и активированных антрацитов (1) и (2), рассчитанные по п-хлоранилину и о-нитроанилину, очень близки.

Из литературных источников [1-3] известно, что при адсорбции веществ ароматического ряда, молекула сорбируемого вещества ориентируется на углеродной поверхности адсорбента плоскостью бензольного кольца параллельно плоскости раздела фаз. При такой ориентации органической молекулы существует наибольшая интенсивность дисперсного взаимодействия ароматического ядра с поверхностными атомами углерода. Ионогенные же функциональные группы или группы, способные образовывать с молекулами жидкой воды водородные связи, ориентируются в глубь воды, отклоняясь от поверхности адсорбента.

Таблица 5

**Сопоставление величин Ван-Дер-Ваальсовых проекций молекул ( $S_m$ ) и предельных «посадочных площадок» молекул ( $S_{эф.}$ ) исследованных органических веществ из водных растворов на активных углях**

Вещество	$a_{\infty}, \text{моль/г}$	$S_m, \text{Å}^2$	$S_{эф.}, \text{Å}^2$	$S_m / S_{эф.}$
Уголь КАД-йодный				
о-нитроанилин	2,423	56,63	55,03	1,03
м-нитроанилин	2,205	57,38	60,47	0,95
п-нитроанилин	2,225	53,01	59,93	0,88
п-хлор-о-нитроанилин	2,055	61,13	64,89	0,94
Активированный антрацит (1)				
о-нитроанилин	2,476	56,63	56,07	1,01
м-нитроанилин	2,200	57,38	63,10	0,91
п-нитроанилин	2,246	53,01	61,01	0,86
п-хлор-о-нитроанилин	2,005	61,13	69,24	0,88
Активированный антрацит (2)				
о-нитроанилин	1,459	56,63	52,36	1,08
м-нитроанилин	1,257	57,38	60,77	0,94
п-нитроанилин	1,324	53,01	57,70	0,92
п-хлор-о-нитроанилин	1,044	61,13	73,17	0,84

В табл. 5 сопоставлены проекции ( $S_m$ ) Ван-дер-Ваальса и предельные «посадочные площадки» молекул ( $S_{эф.}$ ) изомеров нитроанилина и п-хлор-о-нитроанилина на исследованных активных углях. Как видно из данных, представленных в табл. 5, только для о-нитроанилина  $S_{эф.} \approx S_m$ . Для других исследованных веществ  $S_{эф.} > S_m$ , то есть у них снижена предельная плотность упаковки адсорбированных молекул на границе раздела водный раствор – углеродный адсорбент. Такое понижение плотности упаковки может быть объяснено следующим образом. В плоскости границы раздела размещаются лишь одноименные (гидрофобные) концы диполей, а моногенные (полярные) группы, способные к образованию Н-связей, отогнуты в водную фазу. В результате двумерное движение одинаково ориентированных диполей может привести к такому их расположению, при котором силы притяжения превалировали бы над силами отталкивания. Функциональные группы адсорбированных молекул, образующих Н-связи с молекулами воды и сильно взаимодействующих с элементами структуры водных растворов не адсорбируются на углеродной поверхности, а начинают осциллировать во всех направлениях вокруг атома углерода, наиболее удаленного от гидрофильных функциональных групп. При этом одна адсорбированная молекула экранирует значительно больший участок поверхности адсорбента, чем она должна бы занимать, исходя из размеров по Ван-дер-Ваальсу. Из исследованных нами адсорбатов таковыми свойствами обладает п-нитроанилин и в меньшей степени – м-нитроанилин. У нитроанилина данное свойство осцилляции групп практически отсутствует, так как между ними образуется внутримолекулярная связь и величина  $S_m/S_{эф.} \approx 0$ , то есть происходит упаковка его адсорбированных молекул в порах активного угля.

В практике адсорбционной очистки сточных вод одним из важным показателей, характеризующим целесообразность применения подобного метода очистки и его экономическую эффективность, является расход адсорбента, требуемый для очистки (обычно 1 м<sup>3</sup>) сточных вод или удаления из нее 1 кг органических загрязнений. Чем меньше расход угля, тем экономически выгоднее применение адсорбции для очистки сточных вод. Нами приведен расчет доз активных углей, необходимых для извлечения органических веществ (о-нитроанилина и п-хлор-нитроанилина) из сточной воды от концентрации  $C_{исх.}$  до концентрации проскока (близкой к ПДК):

$$a_{\infty} = \frac{C_{исх.} - C_{пр.}}{m} \quad (\text{кг/м}^3) \quad (16),$$

откуда величина удельного расхода адсорбента  $m$ , найденная из уравнения изотермы адсорбции, равна:

$$m = \frac{C_{исх.} - C_{пр.}}{a_{\infty}} \quad (17),$$

где  $a_{\infty}$  – удельная емкость адсорбента до проскока, кг/кг (определяется из изотермы адсорбции).

Расчитанные величины удельного расхода адсорбентов являются минимальными. Оцененные равновесные величины удельного расхода адсорбентов при очистке сточных вод от о-нитроанилина ( $C_{исх.} = 2,0 \text{ кг/м}^3$ ,  $C_{пр.} = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ кг/м}^3$ ) и п-хлор-о-нитроанилина ( $C_{исх.} = 0,8 \text{ кг/м}^3$ ,  $C_{пр.} = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ кг/м}^3$ ) приведены в табл. 6.

Таблица 6

**Удельный расход адсорбентов при очистке сточных вод производств о-нитроанилина и п-хлор-о-нитроанилина в неподвижном слое адсорбента**

Адсорбент	Удельный расход адсорбента (кг/м <sup>3</sup> ) при очистке сточных вод, содержащих	
	о-нитроанилин	п-хлор-о-нитроанилин
Активированный антрацит НАН Украины	5,8	2,25
Активированный антрацит ЦОПС	9,6	4,5
Уголь КАД-йодный (поли-дисперсный)	6,0	2,25

Из представленных в табл. 6 данных видно, что дозы активированного антрацита НАН Украины и КАД-йодного угля мало отличаются как при очистке сточных вод от о-нитроанилина, так и в случае очистки сточных вод от п-хлор-о-нитроанилина. Доза активированного антрацита НАН Украины даже несколько ниже, чем угля КАД-йодный. Однако его использование в схеме очистки промышленных стоков затруднено, так как связано с проведением значительного объема капитальных и технологических работ на станции активации антрацитов. Поэтому для промышленных установок локальной очистки промышленных стоков производств о-нитроанилина и п-хлор-о-нитроанилина использован относительно дешевый уголь КАД-йодный, выпускаемый промышленностью Украины [6].

Рациональную высоту адсорбционной колонны для очистки сточных вод можно рассчитать по длине защитного слоя ( $a'$ ), если известны коэффициент защитного действия ( $K$ ) и потери времени защитного действия  $\tau$  или пропорциональная потеря объема ( $V$ ) до проскока.

В табл. 7 приведены значения коэффициентов уравнения Шилова [3] при адсорбции из водных растворов о-нитроанилина на угле КАД-йодный в зависимости от скоростей потока жидкости в адсорбционных колонках (из табл. 6 и 7).

**Значения коэффициентов уравнения Шилова при адсорбции о-нитроанилина и п-хлор-о-нитроанилина из водных растворов на угле КАД-йодный**

Скорость потока жидкости, м/час											
2,0			5,0			8,0			11,0		
Значение коэффициентов в уравнении Шилова											
К	U	h	К	U	h	К	U	h	К	U	h
о-нитроанилин											
1,327	2,0	15,75	0,580	0,88	17,0	0,270	0,48	18,0	0,241	0,40	19,0
п-хлор-о-нитроанилин											
1,111	0,9	8,75	0,470	0,50	11,0	0,300	0,30	14,0	0,209	0,28	14,5

Исходя из данных табл. 7 можно рассчитать оптимальную высоту колонны по уравнению (18):

$$U_{\text{пр.}} = K \cdot a' - U, \text{ откуда } a' = \frac{U_{\text{пр.}} + U}{K} \quad (18).$$

Задавая значения объема раствора до проскока ( $U_{\text{пр.}}$ ) и зная значения коэффициентов в уравнении Шилова, рассчитывают необходимую высоту колонны.

Полученные результаты величин предельной адсорбции нитроанилинов ( $a_{\infty}$ ), влияния скорости подачи водного раствора, содержащего органические вещества, на значение коэффициентов продолжительности защитного действия в уравнении Шилова позволяет провести расчет дозы активного угля, требуемого для очистки воды и высоту адсорбционной колонны в локальной системе очистки сточных вод.

Таким образом, на основании проведенных исследований по изучению адсорбции изомеров нитроанилинов и п-хлор-о-нитроанилина можно сформулировать следующие рекомендации: все изомеры нитроанилина (орто-, мета-, пара-) обладают хорошей сорбируемостью; положение заместителя (нитрогруппы по отношению к аминогруппе) незначительно сказывается на предельной величине адсорбции и лишь в случае о-нитроанилина за счет образования внутримолекулярной водородной связи величина адсорбции несколько выше по сравнению с другими изомерами; лучшими сорбционными свойствами по отношению к исследуемым адсорбатам обладает активированный антрацит НАН Украины и уголь КАД-йодный; величина рН водного раствора существенно влияет на предельную удельную адсорбцию о-нитроанилина и п-хлор-о-нитроанилина – в кислой среде образуются легкодиссоциирующие в водном растворе алкизамещенные аммонийные соли типа  $R-NH_3^+Cl^-$ , где R – органический радикал, а в щелочной среде происходит оттягивание электронов из ароматического ядра молекулы по кислотному типу с отщеплением одного протона.

#### Выводы

1. Измерены изотермы адсорбции из водных растворов о-нитроанилина, п-хлор-о-нитроанилина, м-нитроанилина и п-нитроанилина на активном угле КАД-йодный, активированном антраците НАН Украины, а также на активированном антраците со станции централизованной очистки промышленных сточных вод. Показано, что из образующихся в производстве сточных вод на стадиях кристаллизации и промывки можно максимально извлекать содержащийся о-нитроанилин и п-хлор-о-нитроанилин. Рассчитаны величины предельной удельной адсорбции каждого из перечисленных веществ на изучаемых сорбентах. Установлено, что наибольшей величиной предельной адсорбции обладает о-нитроанилин.

2. Исследовано влияние положения заместителей в молекулах нитроанилинов на величину их адсорбции из водных растворов. Показано, что по величине предельной удельной адсорбции и стандартного уменьшения свободной мольной энергии адсорбции ( $-\Delta F^\circ$ ) вещества располагаются в ряд: о-нитроанилин, п-нитроанилин, м-нитроанилин. Несколько большая по сравнению с п- и м-нитроанилином предельная удельная величина адсорбции и стандартного уменьшения свободной мольной энергии адсорбции ( $-\Delta F^\circ$ ) о-нитроанилина обусловлена образованием внутримолекулярной водородной связи и, вследствие этого, уменьшением энергии гидратации его молекул с молекулами воды.

3. На основании экспериментальных данных по адсорбции о-нитроанилина и п-хлор-о-нитроанилина рассчитаны основные константы динамики адсорбции этих веществ из водных растворов сточных вод на активном угле КАД-йодный и активированных антрацитах.

#### Библиографический список

1. Когановский А.М. Адсорбция растворимых веществ / А.М. Когановский, Т.М. Левченко, В.А. Кириченко. – К.: Наукова думка. – 1977. – 224с.
2. Русинов А.И. Физическая адсорбция из многокомпонентных фаз / А.И. Русинов. – М.: Наука. – 1972.
3. Грег С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / С. Грег, К. Синг. – М.: Мир. – 1970. – 312с.
4. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники / Н.В. Кельцев. – М.: Химия. – 1976. – 512с.
5. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии / Ю.Г. Фролов. – М.: Химия. – 1982. – 400с.
6. Колышкин Д.А., Михайлова К.К. Активные угли. Справочник / Д.А. Колышкин, К.К. Михайлова. – М.: Химия. – 1972. – 37с.