

О МЕХАНИЗМЕ АДсорбЦИИ ДИМЕТИЛАМИНА АКТИВНЫМИ УГЛЯМИ

Т.А. Краснова, Н.В. Соловьев

Проведено комплексное исследование адсорбции диметиламина из водных растворов активными углями. На основании экспериментальных и расчетных результатов процесса адсорбции, данных потенциометрического титрования, анализа пористой структуры активного угля до и после адсорбции выявлены особенности адсорбционного взаимодействия диметиламина с поверхностью угля

Ключевые слова: активный уголь, диметиламин.

Диметиламин (ДМА) часто встречается в составе сточных вод различных производств: инсектицидов (севин, шрадан.), растворителей (N-метил-пирролидон, ДМФА, диметилацетамид), лекарственных веществ (кокаин, промедол, теofilлин, кофеин), ПАВ, в производстве ракетного топлива (N,N-диметилгидразина), ускорителей вулканизации и фунгицидов (диметилдитиокарбамат Zn, тетраметилтиурамдисульфид). ДМА также используется в качестве ингибиторов коррозии, бактерицидов, присадок к смазочным маслам, для обработки шкур в кожевенной промышленности. При этом необходимо отметить, что ДМА относится ко 2 классу опасности, в больших концентрациях оказывают вредное воздействие на нервную систему, печень, почки; раздражают слизистые оболочки глаз и верхних дыхательных путей; ПДК в воде водоемов 0,1 мг/дм³.

В качестве основного способа удаления органических веществ из малоконцентрированных сточных вод используют адсорбционные методы. Наиболее перспективными сорбентами в мировой практике извлечения органических веществ признаны активные угли в силу развитой пористой структуры и особенностей химического состояния поверхности [1,2].

В данной работе изучалось состояние углеродной поверхности до и после адсорбции диметиламина с целью выяснения механизма адсорбционного взаимодействия.

В качестве объекта исследования были выбраны отечественные промышленные активные угли (АУ) марок АГ-ОВ-1, СКД-515 и АГ-5 (АО «Сорбент» г. Пермь), которые предварительно были промыты дистиллированной водой и просушены.

Молекула диметиламина содержит аминную группу, как и другие замещенные амины, обладает основными свойствами -

реагирует с кислотами с образованием солей диметиламмония (CH₃)₂NH₂⁺.

С целью изучения механизма адсорбционного взаимодействия диметиламина с углеродной поверхностью были изучены изотермы адсорбции, определены параметры пористой структуры и исследована поверхность адсорбентов до и после адсорбции потенциометрическим титрованием.

Адсорбция изучалась в статических условиях при 20°C на модельных растворах, концентрация адсорбируемого вещества в которых составляла 0,05-7,0 ммоль/дм³; соотношение навеска адсорбента (г): объем исследуемого раствора (см³) - 1:100. Определение концентрации проводилось по собственному поглощению растворов диметиламина при длине волны 220 нм на приборе СФ-46 методом абсолютной калибровки. Калибровочный график линейен в диапазоне оптической плотности 0-0,90. Величина избыточной адсорбции Гиббса рассчитывалась по формуле:

$$\Gamma = [(c - c_p)V]/m;$$

где Γ – избыточная адсорбция Гиббса, ммоль/г; c – исходная концентрация диметиламина, ммоль/дм³; c_p – равновесная концентрация диметиламина, ммоль/дм³; V – объем исследуемого раствора, дм³; m – масса навески адсорбента, г. Полученные изотермы адсорбции представлены на рис.1.

Параметры пористой структуры адсорбентов были рассчитаны по изотермам адсорбции-десорбции азота при 77К на установке ASAP-2400. Измерения были выполнены по стандартной методике прибора. Тренировка (дегазация) образцов была осуществлена при 3000°C до остаточного давления 4Па. Параметры пористой структуры представлены в табл. 1

Потенциометрическое титрование по Бёму проводилось для количественного определения кислородсодержащих поверхностных функциональных групп (КФГ) кислотного типа [3]. Для этого навеска абсолютно сухого АУ 1г заливается 15 см³ основания (NaOH, NaHCO₃ или Na₂CO₃) с молярной концентрацией эквивалента 0,1000 моль/дм³ и выдерживается при периодическом перемешивании в течение 24 часов. Затем отбирается аликвота 5см³ и титруется раствором соляной кислоты с концентрацией 0,1000 моль/дм³. Кривые потенциометрического титрования регистрировались на потенциометре марки И-130, в качестве индикаторного был взят стеклянный электрод, а электродом сравнения был хлоридсеребряный. Количество основания, пошедшего на нейтрализацию КФГ, рассчитывалось по формуле:

$$n = \frac{V - V_{хол} \cdot C_{HCl} V_{осн}}{mV_{ал}}$$

где n – количество эквивалентов основания, пошедшее на нейтрализацию поверхностных групп угля, ммоль/г; V и V_{хол} – эквивалентный объём HCl, пошедший соответственно на титрование основания после и до нейтрализации поверхностных групп, см³; V_{осн} – объём основания, взятый на нейтрализацию, см³; V_{ал} – объём основания, взятого на титрование, см³; C_{HCl} – молярная концентрация эквивалента соляной кислоты, моль/дм³; m – навеска угля, г.

Таблица 1 - Параметры пористой структуры

Образец	S _{БЭТ} , м ² /г	S _{микро} , м ² /г	V _с , см ³ /г	V _{микро} , см ³ /г	V _{мезо} , см ³ /г
АГ-ОВ-1	682	369	0,459	0,218	0,241
АГ-5	925	554	0,6	0,47	0,13
СКД-515	791	404	0,561	0,359	0,202

Удельная поверхность активных углей и объем микропор, определяющие адсорбцию за счет дисперсионного взаимодействия, уменьшается в ряду: АГ-5>СКД-515>АГ-ОВ-1.

Изотермы избыточной адсорбции Гиббса в интервале концентраций 0,1-0,4 г/дм³ соответствуют изотермам L-типу по классификации Гильса. Из рисунка видно, что наибольшей сорбционной активностью по отношению к ДМА в интервале концентраций 0,001-0,5 г/дм³ обладает промышленный ак-

тивный уголь марки СКД-515. Для выяснения особенностей механизма адсорбции поверхность угля до и после адсорбции была исследована методом потенциометрического титрования.

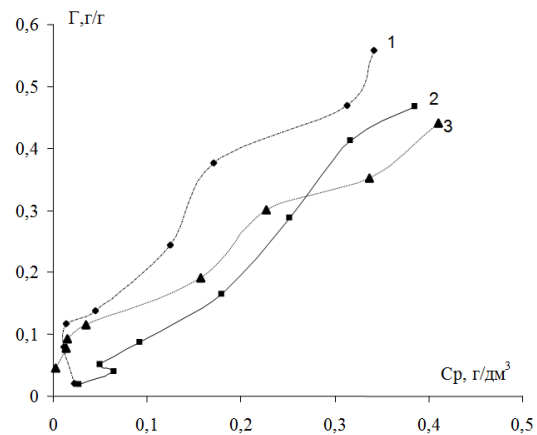


Рисунок1 - Изотермы адсорбции диметиламина активным углем: 1-СКД-515; 2-АГ-5; 3- АГ-ОВ-1

Концентрация КФГ рассчитывалась, исходя из предположения, что карбоксильные группы нейтрализуются NaHCO₃, раствор Na₂CO₃ взаимодействует с карбоксильными и лактонными группами, а при взаимодействии с NaOH нейтрализуются все КФГ кислого характера (карбоксильные, лактонные и фенольного типа).

Карбонильные группы предлагалось определить по реакции оксимирования, но данная методика не может быть использована, так как протеканию реакции мешает присутствие железа, на котором гидроксиламин каталитически разлагается, что даёт завышенные результаты.

Пересчёт КФГ велся по формуле:

$$w_{КФГ} = \frac{nM_{эkv}}{10} K$$

где w – массовая доля кислорода фенольных, лактонных или карбоксильных групп, %; n – количество фенольных, лактонных или карбоксильных групп, в ммоль/г; M_{эkv} – молярная масса эквивалента кислорода соответствующей КФГ (15,99 г/моль для фенольной группы и 31,98 г/моль для карбоксильной и лактонной групп); K – доля органической части АУ.

Таблица 2 - Данные потенциометрического титрования

Образец	n _{кфг} моль-экв/г			
	-ОН _{фенол}	-COOH	-COO-	>C=O
АГ-ОВ-1	0,21	0,03	0,08	2,01
АГ-5	0,03	0,03	0,161	2,05
СКД-515	0,181	0,03	0,16	2,08

По данным потенциометрического титрования на поверхности всех исходных углей были выявлены в одинаковом количестве группы -COOH и >C=O. Количество фенольных групп -ОН, способных вступить в химическое взаимодействие с ДМА уменьшается в ряду:



Представленные результаты показывают, что адсорбция ДМА идет по объемному механизму заполнения микропор и специфическому взаимодействию с поверхностными функциональными группами. При адсорбции ДМА образцом АГ-5 имеющим значительную пористость, но небольшое количество фенольных -ОН групп, имеющих кислотную природу преобладает механизм дисперсионного взаимодействия в микропорах. Активный уголь АГ-ОВ-1 характеризуется относительно низкими значениями пористости, но значительным содержанием

жанием фенольных -ОН групп, поэтому основным механизмом является специфическое адсорбционное взаимодействие в мезопорах. Активный уголь СКД-515 проявляет оба механизма действуют в равной степени, в связи с чем данный уголь проявляет наибольшую адсорбционную способность по отношению к ДМА.

Таким образом, проведенная работа показала, что для адсорбции ДМА характерно дисперсионное взаимодействие в микропорах за счет Ван-дер-ваальсовых сил и специфическое взаимодействие в мезопорах с поверхностными функциональными группами имеющими кислую природу.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фенелонов В.Б. Пористый углерод. Новосибирск: Институт катализа, 1995. 518 с.
2. Тарковская И.А. Окисленный уголь. Киев, Наукова думка, 1981, 196 с.
3. Глузман Л.Д., Эдельман И.И. Лабораторный контроль коксохимического производства. Харьков: Гос. ун-т изд-во литер. по черной и цветной металлургии, 1957. 636 С.
4. Якушкин М. И., Котов В. И., в кн.: Справочник нефтехимика, под ред. С. К. Огородникова, т. 2, Л., 1998, с. 295-297
5. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. //Перевод на русский язык Розенберга Е. Л., Коппель С. И. Москва: Мир, 1996. 544с.

УДК 536.42

ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ БЕНТОНИТОВЫХ ГЛИН ПОД ДЕЙСТВИЕМ РАЗЛИЧНЫХ АКТИВАТОРОВ

Л.В. Куртукова, В.А. Сомин, Л.Ф. Комарова

В работе представлены исследования по изучению бентонитовых глин различных месторождений и влияние активации на их состав и свойства. Проведен анализ спектров поглощения инфракрасных лучей бентонитов различных месторождений и типов активации.

Ключевые слова: жесткость воды, бентонитовые глины, ИК-спектроскопия.

ВВЕДЕНИЕ

Подземные воды отличаются от других природных ресурсов, с одной стороны, способностью к восстановлению при рациональной их эксплуатации, с другой - неустойчивостью качественных и количественных показателей при меняющихся природно-техногенных факторах. Качество воды выступает как характеристика ее состава и свойств, определяющая пригодность для конкретных видов водопользования.

Химический состав подземных вод и закономерность их распределения в толщах пород различного возраста являются результатом длительного и сложного процесса развития земной коры. Сравнительный анализ гидрологических комплексов в Алтайском крае выявляет следующие закономерности: кальциевый тип вод тяготеет к восточной части края, а натриевые и магниевые воды залегают преимущественно в центральной части и на северо-западе [1].

Водные ресурсы Алтайского края представлены поверхностными и подземными водами, неравномерное распределение которых по территории края и их интенсивное использование создают проблемы водообеспечения, что усугубляется загрязнением и нерациональным использованием вод. Обеспечение промышленности и населения Алтайского края водой требуемого качества является одной из наиболее острых проблем. Географическое положение и гидрогеологические условия определяют основные потенциальные источники водоснабжения: для городов – преимущественно поверхностные воды, для сельских населенных пунктов – подземные. При этом высокое содержание солей жесткости (15-30 мг-экв/л) обуславливает необходимость умягчения природных вод для хозяйственно-питьевых и технических нужд [2].

В настоящее время широко практикуется использование в целях водоподготовки природных минеральных сорбционно-ионообменных материалов. Вермикулит, глауконит, цеолиты и бентонитовые глины могут выступать в качестве сорбентов как в чистом виде, так и после предварительной модификации. Бентонитовые глины достаточно широко распространены, при этом их свойства и состав могут изменяться в зависимости от геологических условий территории, глубины залегания, других факторов. Основным компонентом этих глин является монтмориллонит, который определяет сорбционные свойства. Согласно литературным данным, бентониты целесообразнее использовать после предварительной активации [3]. Доступный и недорогой активатор, обеспечивающий высокую сорбционную емкость получаемых материалов, позволяет не только снизить затраты на данный процесс, но и существенно уменьшить стоимость получаемых адсорбентов. При активации необходимо учитывать природу извлекаемого вещества и среду, в которой будет протекать процесс адсорбции: жидкой или газообразной.

Выбор типа активации чаще всего определяется характером извлекаемых соединений и составом бентонита. При использовании бентонитов в качестве сорбционных материалов для извлечения ионов металлов из водных растворов применяются следующие основные виды активации: термическая, кислотная, солевая и содовая.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

На кафедре химической техники и инженерной экологии Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова были исследованы два вида активации при очистке воды от ионов свинца, цинка, меди и никеля: солевая и содовая. Результаты исследований показали высокую эффективность сорбции данных соединений из водных растворов на активированных бентонитах Таганского месторождения [4].

Расширив круг исследуемых бентонитовых глин, мы изучили влияние типа активатора на сорбционные свойства бентонитов Хакасского, Таганского и Милосского месторождений при извлечении из воды ионов жесткости.

Нами были проведены исследования неактивированных бентонитов различных месторождений методом ИК-спектроскопии. Полученные ИК-спектры приведены на рисунке 1.

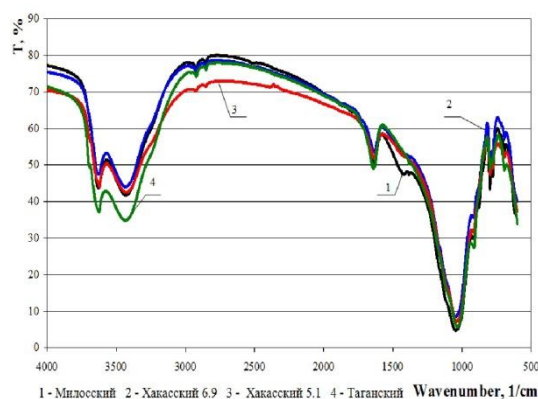


Рисунок 1 - ИК-спектры бентонитов различных месторождений

Как видно из представленного рисунка, для неактивированных бентонитов различных месторождений характерно незначительное изменение положения и относительной интенсивностью пиков.

С целью повышения сорбционной емкости исходные бентониты подвергались активации растворами карбоната натрия, хлорида натрия и соляной кислоты. На рисунке 2 приведены спектры поглощения бентонита Милосского месторождения трех типов активации: содовой, солевой и кислотной.

Как видно из представленного рисунка, в спектрах можно выделить наиболее характерные группы, отличающиеся интенсивностью. Так, в области $3600-3100\text{ см}^{-1}$ наблюдается широкая полоса OH^- адсорбированной воды, а в области 1640 см^{-1} можно отметить пик, характерный для ее деформационных колебаний. При этом следует отметить

уменьшение интенсивности характерных полос поглощения ОН- групп в ряду кислотная – солевая - содовая активация.

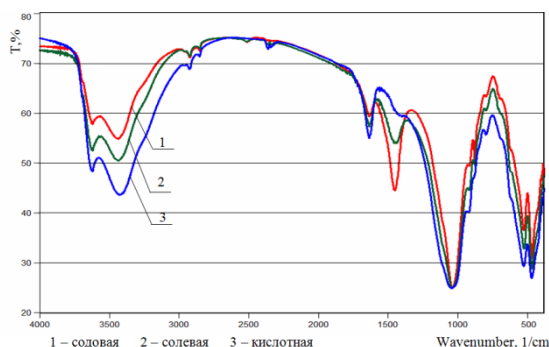


Рисунок 2 – ИК-спектры Милосского бентонита различных видов активации

Глина, обработанная карбонатом натрия, характеризуется интенсивной полосой поглощения в области 1450 см^{-1} , отвечающей адсорбированной карбонатной группе CO_3^{2-} , что может быть объяснено структурными изменениями в кристаллической решетке бентонита данного типа активации [5]. Выявлено, что полоса в области 1030 см^{-1} , отвечающая за валентные колебания Si-O связей, остается неизменной во всех случаях, следовательно, активация бентонитовой глины не влияет на содержание кремния в образцах. В

УДК 536.42

УСТРОЙСТВО ДЛЯ ОЧИСТКИ МАЛЫХ РЕК ОТ НЕФТЯНЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОТХОДОВ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

А.Н. Романов, М.В. Куликова

Предложено устройство для очистки поверхностного слоя воды на малых реках от нефтепродуктов, масел. На основе результатов натурального эксперимента показано, что степень очистки зависит от уровня начального загрязнения.

Ключевые слова: очистка малых рек, очистка сточных и ливневых вод, сорбенты, нефтепродукты, солома злаковых культур.

ВВЕДЕНИЕ

К загрязняющим природные воды веществам относятся нефтепродукты, различные масла, продукты коррозии металлов, соли, химические вещества, количественный и качественный состав которых может изменяться в зависимости от времени года, погодных условий.

В настоящее время для очистки воды применяют различные методы и технологии

целом, следует отметить существенные изменения интенсивности спектров бентонита под влиянием различных активаторов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что состав исследованных бентонитовых глин различных месторождений отличается незначительно. В то же время, различные типы активации приводят к изменению структуры бентонитов, что подтверждено полученными ИК-спектрами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Катионный состав подземных вод Алтайского края А.Е. Комлев, Известия АлтГУ № 3-1(71), 2011
2. Государственный доклад «О состоянии и об охране окружающей среды в Алтайском крае в 2010 году». Барнаул, 2011. 175 с.
3. Комаров В.С. Адсорбенты: получение, структура, свойства/ В.С. комаров, А.И. Ратько. – Минск: Беларус. навука. 2009.- 256 с.
4. Создание водооборотных систем с очисткой сточных вод от ионов тяжелых металлов В.А. Сомин, М.А. Полетаева, Л.Ф. Комарова, Ползуновский вестник №3, 2008. с. 205-209
5. Гордон, А. Спутник химика / А. Гордон, Р. Форд // перевод с английского Е.Л. Розенберга, С.И. Коппель М: Издательство Мир, 1976. – 541 с.

[1-4], использующие в качестве сорбентов базальтовое волокно, кварцевый песок, глину, шунгит, вермикулит, керамзит, активированные угли, древесину, опилки, торф, мох, солому, зерновую шелуху [5].

Для удаления нефтяного загрязнения водную поверхность обрабатывают сорбентом, изготовленным из опилок, гидрофобизированных парафинами. В дальнейшем отработанный сорбент можно использовать в качестве топлива [6].