

# ВЛИЯНИЕ предварительной ОБРАБОТКИ **АКТИВНЫХ УГЛЕЙ** на АДСОРБЦИЮ ДИМЕТИЛАМИНА

Проведено комплексное исследование адсорбции диметиламина из водных растворов активными углями. На основании экспериментальных и расчетных результатов, данных потенциметрического титрования и анализа пористой структуры выявлено влияние предварительной обработки углей растворами соляной кислоты и гидроксида натрия на их адсорбционную активность.



## Введение

В связи с глобальными экологическими проблемами современный органический синтез в промышленных масштабах требует от производств эффективных и ресурсосберегающих технологий. Диметиламин (ДМА) часто встречается в составе сточных вод производства инсектицидов (севин, шрадан), растворителей (N-метил-пирролидон, диметилформамид, диметилацетамид), лекарственных веществ (кокаин, промедол, теofilлин, кофеин), поверхностно активных веществ, в производстве ракетного топлива (N,N-диметилгидразин), 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 оказывает вредное воздействие на

**Т.А. Краснова\***,  
доктор технических наук,  
профессор,  
ФГОУ ВПО  
Кемеровский  
технологический  
институт пищевой  
промышленности

**Н.В. Соловьев,**  
аспирант,  
ФГОУ ВПО  
Кемеровский  
технологический  
институт пищевой  
промышленности

нервную систему, печень, почки, раздражает слизистые оболочки глаз и верхних дыхательных путей; ПДК в воде водоемов 0,1 мг/дм<sup>3</sup>.

## Материалы и методы исследования

В качестве основных методов удаления органических веществ из малоконцентрированных сточных вод являются адсорбционные. Величина адсорбционной активности сорбента зависит от состояния его поверхности [1, 2]. Наиболее перспективными сорбентами в мировой практике извлечения органических веществ признаны активные угли (АУ) в силу развитой пористой структуры и особенностей химического состояния поверхности. Для повышения адсорбционной емкости, а следовательно и продолжительности работы колонны АУ модифицируют. В качестве модификаторов углеродной поверхности используют растворы кислот, щелочей, солей, различных органических веществ [1]. Как правило, суть модифицирования сводится к появлению на поверхности угля новых адсорбционных центров, в результате чего повышает-

\*Адрес для корреспонденции: sol.j@mail.ru

Таблица 1

## Параметры пористой структуры

Образец	$S_{\text{БЭТ}}$ , м <sup>2</sup> /г	$S_{\text{микро}}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_s$ , см <sup>3</sup> /г	$V_{\text{микро}}$ , см <sup>3</sup> /г	$V_{\text{мезо}}$ , см <sup>3</sup> /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

ся адсорбционная емкость образцов за счет усиления специфического механизма взаимодействия в мезопорах.

## Результаты и их обсуждение

В данной работе изучалось влияние предварительной обработки углей растворами соляной кислоты и гидроксида натрия на их адсорбционную активность по отношению к ДМА. В качестве объекта исследования были выбраны отечественные промышленные АУ марок АГ-ОВ-1, СКД-515 и АГ-5 (АО «Сорбент» г. Пермь), которые предварительно были промыты дистиллированной водой и просушены.

Молекула ДМА содержит аминную группу; как и другие замещенные амины обладает основными свойствами — реагирует с кислотами с образованием солей диметиламмония  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$ .

С целью изучения механизма адсорбционного взаимодействия ДМА 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 °С на модельных растворах, концентрация адсорбируемого вещества в которых составляла 0,05-7,0 ммоль/дм<sup>3</sup>; соотношение навеска адсорбента (г):объем исследуемого раствора (см<sup>3</sup>) — 1:100. Определение концентрации проводилось по собственному поглощению растворов ДМА при длине волны 220 нм на приборе СФ-46 методом абсолютной калибровки. Калибровочный график линеен в диапазоне оптической плотности 0-0,90. Величина избыточной адсорбции Гиббса рассчитывалась по формуле:  $\Gamma = [(c - c_p)V] / m$ , где  $\Gamma$  — избыточная адсорбция Гиббса, г/г;  $c$  — исходная концентрация ДМА, ммоль/дм<sup>3</sup>;  $c_p$  — равновесная концентрация ДМА, ммоль/дм<sup>3</sup>;  $V$  — объем исследуемого раствора, дм<sup>3</sup>;  $m$  — мас-

са навески адсорбента, г. Полученные изотермы адсорбции представлены на рис. 1.

Параметры пористой структуры адсорбентов были рассчитаны по изотермам адсорбции — десорбции азота при 77 К на установке ASAP-2400. Измерения были выполнены по стандартной методике прибора. Тренировка (дегазация) образцов была осуществлена при 300 °С до остаточного давления 4 Па. 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 1 г заливалась 15 см<sup>3</sup> основания (NaOH, NaHCO<sub>3</sub> или Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) с молярной концентрацией эквивалента 0,1000 моль/дм<sup>3</sup> и выдерживалась при периодическом перемешивании в течение 24 ч. Затем отбиралась аликвота 5 см<sup>3</sup> и титровалась раствором соляной кислоты с концентрацией 0,1000 моль/дм<sup>3</sup>. Кривые потенциометрического титрования регистрировались на потенциометре марки И-130, в качестве индикаторного использовался стеклянный электрод, а электродом сравнения служил хлоридсеребряный. Количество основания, пошедшего на нейтрализацию КФГ, рассчитывалось по формуле:

**Ю.В. Соловьева**, кандидат химических наук, старший преподаватель кафедры общей и неорганической химии, ФГОУ ВПО Кемеровский технологический институт пищевой промышленности

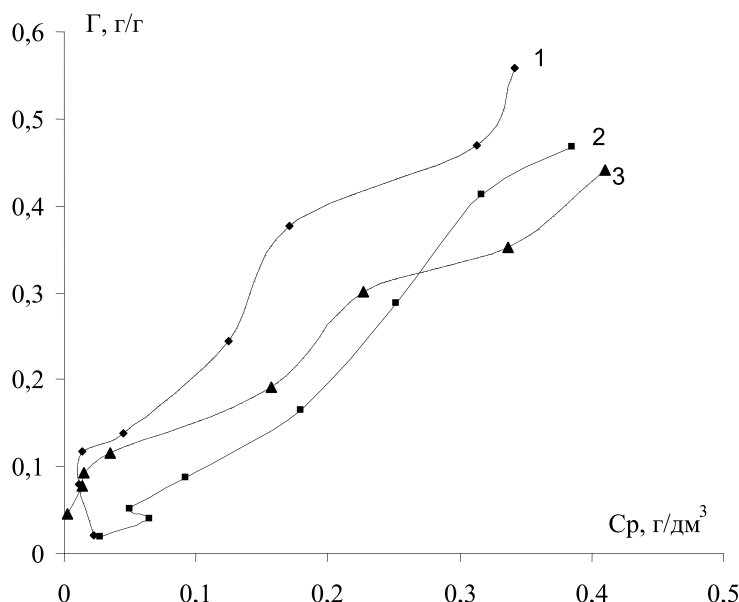


Рис. 1. Изотермы адсорбции ДМА активным углем. 1 — СКД-515; 2 — АГ-5; 3 — АГ-ОВ-1.

Таблица 2

Данные потенциометрического титрования:

Образец	n <sub>кфг</sub> МОЛЬ-ЭКВ/Г			
	-ОН <sub>Фенол</sub>	-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

$$w_{\text{кфг}} = \frac{nM_{\text{экв}}}{10} K$$

где n — количество основания, пошедшее на нейтрализацию поверхностных групп угля, ммоль/г; V и V<sub>хол</sub> — эквивалентный объём HCl, пошедший, соответственно, на титрование основания после и до нейтрализации поверхностных групп, см<sup>3</sup>; V<sub>осн</sub> — объём основания, взятый на нейтрализацию, см<sup>3</sup>; V<sub>ал</sub> — объём основания, взятого на титрование, см<sup>3</sup>; C<sub>HCl</sub> — молярная концентрация эквивалента соляной кислоты, моль/дм<sup>3</sup>; m — навеска угля, г.

Наибольшие значения общей удельной поверхности и поверхности микропор (S<sub>БЭГ</sub>, м<sup>2</sup>/г, S<sub>микро</sub>, м<sup>2</sup>/г), а также объем микропор (V<sub>микро</sub>, см<sup>3</sup>/г) показал образец АГ-5. Необходимо также отметить, что уголь СКД-515 характеризуется большим объемом микропор (табл.1).

Изотермы избыточной адсорбции Гиббса в интервале концентраций 0,1-0,4 г/дм<sup>3</sup> соответствуют изотермам L-типа по классификации Гильса. Из рис. 1 видно, что наибольшей сорбционной активностью по отношению к ДМА в интервале концентраций 0,001-0,5 г/дм<sup>3</sup> обладает промышленный АУ марки СКД-515. Для выяснения особенностей механизма адсорбции поверхность угля до и после адсорбции была исследована методом потенциометрического титрования.

Концентрация КФГ рассчитывалась, исходя из предположения, что карбоксильные группы нейтрализуются NaHCO<sub>3</sub>, раствор Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 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, т. к. протеканию реакции мешает присутствие железа, на котором гидроксилламин каталитически разлагается, что даёт завышенные результаты.

Пересчёт КФГ вёлся по формуле:

$$w_{\text{кфг}} = \frac{nM_{\text{экв}}}{10} K$$

где w — массовая доля кислорода фенольных, лактонных или карбоксильных групп, %; n — количество фенольных, лактонных или карбоксильных групп, ммоль/г; M<sub>экв</sub> — 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.

По данным потенциометрического титрования на поверхности исходных углей были выявлены в одинаковом количестве группы -COOH и >C=O, угли АГ-5 и СКД-515 по сравнению с углем АГ-ОВ-1 имеют большее количество -COO-групп, но образец АГ-5 характеризуется наименьшим количеством групп -ОН (табл.2).

Таким образом, адсорбция ДМА в основном идет по объемному механизму заполнения микропор. Влияние химического состояния поверхности можно выявить на изотермах образцов АГ-ОВ-1 и АГ-5. Несмотря на низкие показатели значений микропор в сравнении с углем АГ-5 в интервале концентрации 0,01-0,2 г/дм<sup>3</sup>, АГ-ОВ-1 имеет большую адсорбционную активность по отношению к ДМА. Сказывается значительное содержание поверхностных функциональных фенольных групп -ОН, которые по свойствам являются кислотными. Адсорбционная активность образца АГ-ОВ-1 в интервале концентраций 0,25-0,5 г/

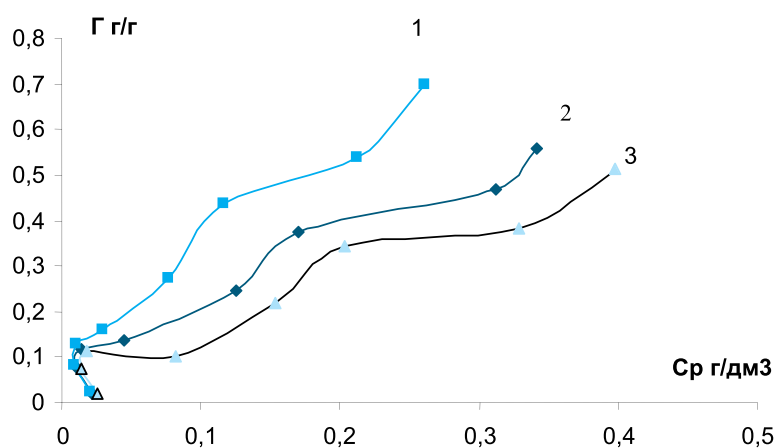


Рис. 2. Изотермы избыточной адсорбции Гиббса образцов. 1 — СКД-515<sub>HCl</sub>; 2 — СКД-515; 3 — СКД-515<sub>NaOH</sub>

дм<sup>3</sup> по сравнению с АГ-5 уменьшается, т. к. уголь характеризуется наименьшим значением объема микропор.

На основании исследования адсорбции в равновесных условиях для выявления влияния предварительной обработки поверхности угля был выбран уголь СКД-515. Образцы углей были предварительно обработаны раствором хлороводородной кислоты и гидроксида натрия с концентрацией 0,1 моль/дм<sup>3</sup>; при этом были получены образцы СКД-515<sub>HCl</sub> и СКД-515<sub>NaOH</sub>.

Изотермы избыточной адсорбции Гиббса указывают на рост адсорбционной активности образцов, обработанных хлороводородной кислотой в интервале концентраций 0,03-0,4 г/дм<sup>3</sup>, примерно на 25 %. При этом необходимо отметить, что обработка образцов раствором гидроксида натрия приводит к подавлению процесса адсорбции. Таким образом, можно предположить, что на адсорбционную активность углей кроме значений пористости, а именно объема микропор, влияет также содержание поверхностных функциональных групп кислотного характера.

## Ключевые слова:

активный уголь,  
диметиламин

## Заключение

Проведенная работа показала, что адсорбция ДМА зависит не только от структуры и природы АУ, но и от способа их предварительной обработки. Для адсорбции ДМА характерно дисперсионное взаимодействие в микропорах и специфическое взаимодействие в мезопорах с поверхностными функциональными группами, имеющими кислотный характер.

## Литература

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. — М.: Металлургия, 1968. — 472 с.



T.A. Krasnova, N.V. Solov'ev, Yu.V. Solov'eva

## INFLUENCE OF ACTIVATED CARBON PRETREATMENT ON DIMETHYLAMINE ADSORPTION

Experimental and calculated results, data of potentiometric titration and analysis of porous structure demonstrate influence of activated carbon pretreatment by hydrochloric acid and sodium hydroxide solutions on adsorption activity.

**Key words:** activated carbon, dimethylamine.