

системах. Теория и эксперимент: Материалы 6-й междунар конф /ЕНУ. – Астана: Изд-во ЕНУ, 2008. - С. 267-270.

3 Раппопорт И.Б. Искусственное жидкое топливо. - М.:;1955.- С. 546.

Тәңірберген А.Д. Карагандинский государственный университет имени академика
Е.А. Букетова, химический факультет, гр. ХТНВ-42, студент
(*Научный руководитель - к.х.н., доцент Уали А.С.*)

АДСОРБЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ОЧИСТКЕ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

В настоящее время наблюдается высокий уровень загрязнения окружающей среды, представляющий опасность для экосистем и здоровья населения. Наиболее неблагоприятное экологическое положение складывается в подавляющем большинстве крупных промышленных регионов, к которым относится и Карагандинская область, где на малой территории наблюдается сосредоточение большого количества промышленных предприятий. Поверхностные воды региона испытывают большую антропогенную нагрузку, подвергаясь загрязнению сточными водами предприятий горнодобывающей, топливно-энергетической, металлургической, коксохимической, химической, деревообрабатывающей промышленности, агропромышленного комплекса и коммунального хозяйства.

Опасность загрязнения окружающей среды тяжелыми металлами, радиоактивными элементами требует создания недорогих сорбентов на основе возобновляемого сырья с минимальным количеством технологических стадий процесса. Анализ литературных данных показал, что за последнее десятилетие резко возросло число публикаций, посвященных производству, изучению свойств сорбентов, полученных из древесины химического сырья. Важной проблемой процесса адсорбции легко регенерируемость и менее эксплуатационные расходы сорбента.[1]

Методы адсорбции оказались успешными в удалении токсичных органических веществ и выбор адсорбента является одним из ключевых факторов, определяющих эффективность любого процесса адсорбции. В последние годы было обнаружено, что активированный уголь как наиболее широко используемый адсорбент, так как обладает высокой способностью к адсорбции органических материалов. Тем не менее, из-за высокой стоимости активированного угля, объем многих исследований адсорбции было сосредоточено на выводе дешевые адсорбентов из отходов, например, из хитина и хитозана, рисовой шелухи, опилки, сахар свекловичный жом и т.д [1].

Целью данной работы является представление о возможностях использования активированных углей из отходов древесины хвойных пород (сосна (лат. Pinus обыкновенная), растет в лесах Центрального Казахстана), путем модификации фосфорной кислоты с последующим карбонизацией при 600°C и высокотемпературной обработки паром, используемого при адсорбционной очистке водных растворов из хлор-, азот- и кислородсодержащих органических соединений.

В качестве исходного сырья использовали измельченную массу (0,5-2 мм), полученную на основе сухих шишек хвойных пород, с влажностью 8% и содержанием летучих веществ 12,2%.

Изменение начальной массы проводили путем пропитки модификатором, с последующим перемешиванием при постоянной температуре 70°C. Массовое отношение начальной массы, чтобы модификатора 1:5. В качестве модификатора использовали раствор фосфорной кислоты (10 моль•л⁻¹). Выпаривание проводят до образования влажных остатков. Термическая обработка проводилась при температуре 600°C со скоростью увеличения температуры 10°C•мин и выдержки при конечной температуре в течение 60 мин.

После термической обработки, карбонизации материала, полученный промывали дистиллированной водой (3 раза), сушат при 105°C.

Электронно-микроскопические изображения сорбентов были получены с помощью сканирующего электронного микроскопа Mira 3 Tescan. Исследование пористой структуры и удельной площади поверхности проводили на анализаторе газа адсорбции TriStar II.

Анализ ИК-спектров проводили на ИК-спектроскопическом анализаторе ФСМ 101.

Адсорбция метиленового голубого. 1,0 г углеродного сорбента встряхивают с 25 мл метиленовым голубым (МГ) раствора с начальной концентрацией 300, 600, 900, 1200 и 1500 мг / л в течение 30 мин. Концентрация МГ измерялась фотометрически при 610 нм (ФЭК-3, Россия).

Йодное число. 1,5 г углерода встряхивают в 100 мл 0,1 М раствора йода в KI в течение 45 мин. Концентрацию йода определяли титрованием 0,1 М раствором тиосульфата натрия, используя крахмал в качестве индикатора конечной точки. Йодное число рассчитывали как количество адсорбированного йода в %.

Материалы и анализ адсорбционной способности углеродного сорбента. Вещества адсорбаты фенол, хлороформ, пиридин, анилин были аналитической чистоты. Физико-химические свойства используемых органических соединений приведены в таблице 1.

Таблица 1 Физико-химические свойства исследуемых адсорбатов

Соединения	$M, \text{г} \cdot \text{моль}^{-1}$	$t_{\text{плав}}, \text{°C}$	$t_{\text{кип}}, \text{°C}$	pK_a	pK_b
Фенол	94.11	40.5	181.7	9.95 (в воде)	-
Хлороформ	119.38	-63.5	61.15	15.7	-
Пиридин	79.10	-41.6		5.25 (для сопряженной кислоты)	-
Анилин	93.13	-6.3	184.13	-	9.13

Сорбционные тесты проводились в статических условиях, эксперимент был основан на методике [2].

Экспериментальные изотермы для всех растворенных веществ адсорбции из разбавленных водных растворов на углеродных сорбентах были измерены при pH 4, 7, 9 и при различных температурах 298, 318 К. Значение pH было установлено путем добавления HCl (10%) и NaOH (10%).

Испытание адсорбции получают следующим образом: известное количество углеродного сорбента (масса 1,0 г) было погружено в раствор адсорбата (водный), общий объем 30 мл, известной концентрации (1, 3, 5 мг·л⁻¹), Контейнер термостатировали при рабочей температуре (в зависимости от режима эксперимента матрицы) и раствор перемешивали установления равновесия. Наконец, после 60 мин контакта, этот раствор фильтруют, и твердый остаток сорбента выдерживали в этаноле в течение 48 ч, после чего спиртовой экстракт анализировали на количественное содержание хлороформа, пиридина и анилина. Равновесно-растворенные концентрации этих соединений были измерены с помощью жидкостной хроматографии-масс-спектрометрии (Agilent 7890A, 2008).

В случае фенола, определение равновесного количества фенола проводили с использованием известного спектрофотометрического метода при длине волны 420 нм, индикатор-вещество – 4-аминоантипирин.

Адсорбированное количество органического соединения в равновесии, (мг·г⁻¹) рассчитывали из материального баланса: (1)

$$(1)$$

где и C_T исходная и равновесная концентрация токсичных органических соединений в жидкой фазе ($\text{мг} \cdot \text{л}^{-1}$). V - объем раствора (л), и W является масса используемого сухого адсорбента (г).

Изотермы сорбции были пересчитаны в изотермы по уравнению в прямолинейной форме и сорбционные константы (K) были рассчитаны при температуре 298 и 318 К. На основе констант сорбции были рассчитаны изменение энтальпии (ΔH), изобара-изотермического потенциала (ΔG) и изменения энтропии (S):

$$\Delta H = \frac{RT_i T_k \ln \left(\frac{K_i}{K_k} \right)}{T_i - T_k} \quad (2)$$

$$\Delta G_i = -RT_i \ln K_i \quad (3)$$

$$\Delta S_i = \frac{\Delta H - \Delta G_i}{T_i} \quad (4)$$

Анализ структуры сорбента. Анализ ИК-спектра сорбента показывает, что присутствуют некоторые группы в 1085 , 1571 и 3117 см^{-1} , широкая полоса поглощения при $3700-3000 \text{ см}^{-1}$ с максимумом около 3100 см^{-1} характерна для валентного колебания водородосвязанных гидроксильных групп карбоновых, фенолов или спиртов. Интенсивные полосы при $1580-1660 \text{ см}^{-1}$ относятся к валентным колебаниям ароматических колец $\text{C}=\text{C}$. Полосы поглощения 1085 см^{-1} можно объяснить $\text{P} + \text{-O-}$ в кислых эфирах фосфорной кислоты и в связи с симметричного колебания в полифосфат цепи PO_4 . Электронно-микроскопические изображения сорбентов были представлены как рисунке 1.

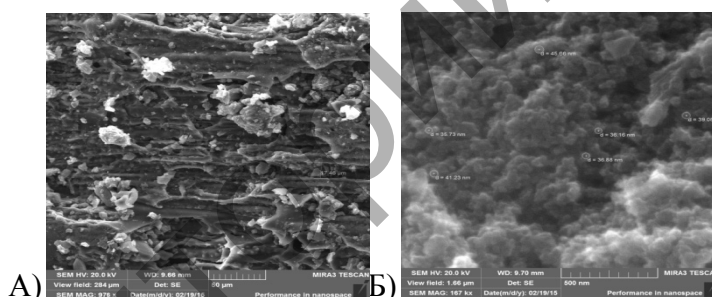


Рисунок 1 Электронно-микроскопические изображения сорбента: А) увеличение до 50 мкм; Б) увеличение до 500 нм

Полученные электронно-микроскопические снимки сорбентов показали, что в структуру сорбента входят частицы фибриллярной и корпускулярной форм. При увеличении сорбента до масштаба 50 микрон видно, что в составе сорбента присутствуют не полностью сформированные трубчатые структуры со средним диаметром ≈ 20 микрон. Кроме того, в структуре сорбента присутствуют сферические частицы со средним диаметром в интервале от 35 до 50 нм, которые, по-видимому, формируют стенки полостей. В таблице 2 приведены характеристики пористой структуры сорбента.

Таблица 2 Параметры, характеризующие структурные свойства углеродного сорбента

Удельная площадь поверхности, $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	средний размер пор, нм	общий объем пор $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$
870	3.70	0.19

На рисунке представлены интегральные кинетические кривые сорбции при различных исходных концентрациях сорбента.

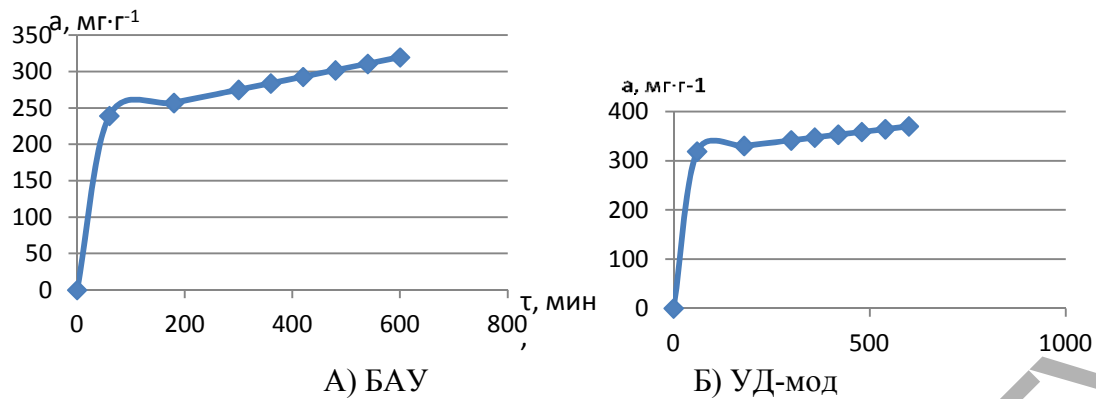


Рис. 2 Интегральные кинетические кривые сорбции хлороформа на сорбенте БАУ при исходной концентрации хлороформа: 5%, температура 298 К, pH 4

Как видно из рисунка 2, полное сорбционное равновесие достигается при всех температурах после 600 мин контакта. По литературным данным [3] это свидетельствует о том, что несколько стадий определяют скорость сорбционного процесса. Для определения режима процесса сорбции (внешне- или внутридиффузионный) данные были обработаны по методу Бойда. Далее была построена зависимость $-\lg(1-F)$ от τ (рис. 3).

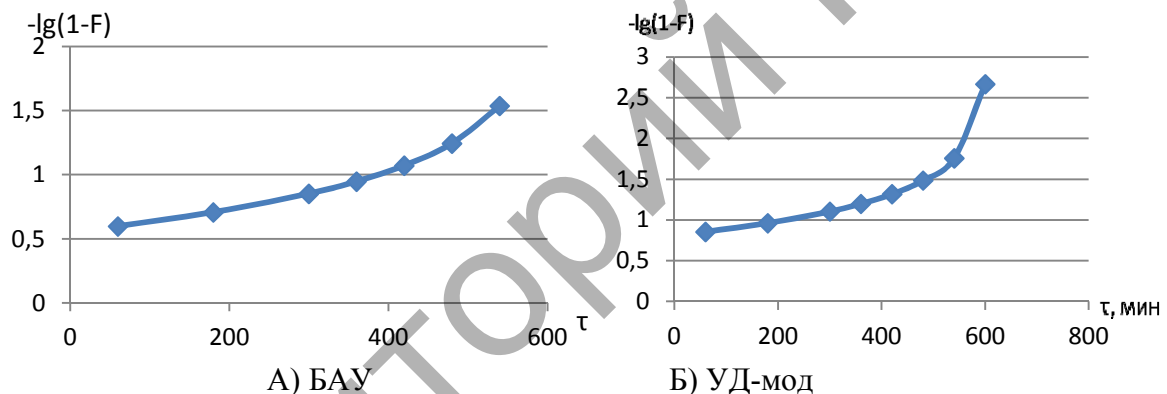


Рис. 3 Зависимость $-\lg(1-F)$ от t для сорбции хлороформа, исходная концентрация хлороформа 5%, pH 4

В наших условиях фиксировался линейный участок во всем временном интервале при всех температурах (рис. 3). Выпуклый характер зависимости $F - t^{1/2}$, так же свидетельствует, что лимитирующей стадией сорбции хлороформа является внешняя диффузия.

Таким образом, основным лимитирующим является внешне диффузионный процесс. Модель Бойда основана на том, что стадия ионного обмена протекает практически мгновенно и не может контролировать общую скорость процесса. Для выявления вклада химической стадии в общую скорость процесса были кинетические кривые сорбции были обработаны путем применения нескольких моделей, таких как модели псевдо-первого порядка, псевдо-второго порядка. Параметры, рассчитанные на основании интегральных кинетических кривых с использованием выше перечисленных моделей, представлены в таблице 3.

Уравнения моделей химической кинетики и константы скорости процесса сорбции, исходная концентрация хлороформа 5%, pH 4, 298 К

	Модель, уравнение	$a, \text{мг} \cdot \text{г}^{-1}$ (эксп)	$a, \text{мг} \cdot \text{г}^{-1}$ (расч), по модели	Константа скорости k_1 (мин^{-1}) k_2 ($\text{мг} \cdot (\text{г} \cdot \text{мин})^{-1}$)
БАУ	Псевдо-первого порядка $a_t = a_c(1 - e^{-k_1 t})$	320,00	329,97	$k_1=0,0084$

	Псевдо-второго порядка $a_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 \cdot a_c^2} + \frac{t}{a_c}}$		11346,3	$k_2=0,0007$
УД-мод	Псевдо-первого порядка $a_t = a_c(1 - e^{-k_1 t})$	371,00	373,72	$k_1=0,0112$
	Псевдо-второго порядка $a_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 \cdot a_c^2} + \frac{t}{a_c}}$		8671,46	$k_2=0,0004$

Из данных, представленных в табл. 3, рис. 2-3 видно, что в данном случае сорбцию хлороформа наилучшим образом описывается моделью псевдо-первого порядка. Следует отметить, что уравнение модели псевдо-первого порядка идентично уравнению для пленочной диффузии. Однако в случае диффузии в пленке скорость процесса зависит от размера частиц сорбента и толщины пленки.

Таким образом, в том случае, когда кинетика процесса описывается моделью псевдо-первого порядка, сорбции предшествует диффузия.

Полученные данные свидетельствуют о действительной эффективности применения полученного сорбента для очистке вод хлороформа.

Установлено, что сорбент на основе активных углей, полученных из отходов хвойной древесины путем модификации ортофосфорной кислотой с последующей карбонизацией в присутствии атмосферного воздуха и водяной обработкой, имеет пористую структуру, и может быть применен в процессах сорбционного концентрирования кислород-, хлор- и азот-содержащих органических соединений из водных растворов.

Список литературы

1. Грушко Я.Н. Вредные органические соединения в промышленных сточных водах: Справочник. – Л., 1982.
2. Адсорбция на поверхностях твердых тел: Пер. с англ., Под ред. Парфита Г., Почестера К., Мир, Москва, 1986
3. Кузубова Л.И., Кобрин В.И., Химические методы подготовки воды (хлорирование, озонирование, фторирование): Аналит. обзор, Изд-во ГПНТБ СО РАН, Новосибирск, 1996

Тоқтаболат Г.Г., академик Е.А.Бөкетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университеті, физика-техникалық факультеті, ТЭж-210, студент
(Ғылыми жетекші – аға оқытушы Булкаирова Г.А)

ЭЛЕКТРОГИДРАВЛИКАЛЫҚ СОҚҚЫ ТОЛҚЫНДАРЫНЫҢ КВАРЦ МИНЕРАЛЫНЫҢ БӨЛШЕКТЕНУІНЕ ӘСЕРІН ЗЕРТТЕУ

Кварц – кальций сияқты жоғары тазалықты, ірі кристалдарда кездесетін табиғи анизотропты материал. Ол түссіз, сары (цитрин), сұр-қоңырқайдан қара түске (түтінді кварц) немесе қызғылт (қызғылт кварц) және күлгін (аметист) түсті түрге дейін бөлінуі мүмкін. Таза кварц – түссіз немесе ақ түрінде кездеседі және ультракүлгін сәулені жақсы өткізеді [1].

Кварц – SiO_2 (46,7% - Si; 53,3% - O_2) таза кремний қышқылынан тұратын және табиғатта кең таралған минералдардың бірі. Іс жүзінде кварц кристалдарының құрамы магматикалық және метаморфиялық жыныстар құрамдарының негізгі құраушы бөлігі болғандықтан, жоғарыдағы келтірілген қатынасқа көбінесе сәйкес келе бермейді. Сондықтан