



УДК 544.723 + 66.081

Сорбция формальдегида и воды природными и термообработанными клиноптилолитом и монтмориллонитом

Ходосова Н.А., Бельчинская Л.И., Стрельникова О.Ю., Анисимов М.А.

Воронежская государственная лесотехническая академия, Воронеж

Поступила в редакцию 11.11.2011 г.

Аннотация

Изучены кинетические и термодинамические особенности конкурирующего взаимодействия формальдегида и воды с минеральными сорбентами клиноптилолитом и монтмориллонитом, содержащими максимальное (95%) количество породообразующего минерала. Установлено внутридиффузионное лимитирование процесса сорбции молекул воды как на цеолите, так и на глинистом образце. Определена эффективность проведения предварительной термообработки на сорбцию формальдегида цеолитом

Ключевые слова: термическая обработка, минеральные сорбенты, формальдегид, адсорбция

The kinetic and thermodynamic characteristics of the competing interaction of formaldehyde and water to mineral sorbents clinoptilolite and montmorillonite, containing the maximum (95%) of rock-forming mineral was studied. Internal diffusion limitation of the sorption of water molecules by zeolite and clay sample was established. The efficiency of the preliminary heat treatment on the sorption of formaldehyde by zeolite was determined.

Keywords: thermal processing, mineral sorbents, formaldehyde, adsorption

Введение

Возможности использования алюмосиликатов (клиноптилолита, монтмориллонита) для экологических целей, в медицине, адсорбционных процессах, строительстве, для нужд сельского хозяйства, в роли катализаторов вызывают большой интерес со стороны ученых к этой группе природных минералов. Для повышения их адсорбционной способности предлагаются различные методы активации и модифицирования минералов [1,2,3]. Специфику сорбции обуславливает кристаллохимическая структура минералов. Клиноптилолит имеет жесткую каркасную решетку, монтмориллонит – слоистую структуру. Минералы обладают собственным набором активных центров, например, катионы, комплексы из многозарядного катиона и гидроксильных групп, мостиковые атомы кислорода и т.д.

В литературных источниках приводятся сведения о термической активации минералов [4,5], изучена сорбционная способность алюмосиликатов по отношению к воде, алканам, различным оксидам [2,6], но достаточно сложная экологическая

ситуация заставляет расширить область использования сорбентов, в частности, для очистки воздуха от формальдегида. Однако данные по влиянию термической обработки на сорбцию формальдегида и воды минералами различного кристаллохимического строения отсутствуют.

В этой связи целью данной работы является исследование термодинамических, кинетических и равновесных характеристик конкурирующей сорбции воды и формальдегида на природных и термоактивированных алюмосиликатах определенной структуры.

Эксперимент

В работе исследовали адсорбционную емкость природных минералов: клиноптилолита (K_{95}) (месторождение Словакия) и монтмориллонита (M_{95}) (месторождение Хакассия, Россия) содержащих по 95 % порообразующего компонента.

Кристаллохимическая формула клиноптилолита $(Na, K)_4 Ca Al_6 Si_{30} O_{72} \cdot x H_2O$ [7], а монтмориллонита – $(\frac{1}{2}Ca, \frac{1}{2}Mg, Na, K)_{0.33}(Al_{1.77}Mg_{0.33})[Si_4]O_{10}(OH)_2$ [8]

Температурную обработку сорбентов проводили в интервале температур 393–473 К с шагом в 20 К. В качестве адсорбата использовали формальдегид, полученный при разложении параформальдегида [9] в течение двух часов при температуре 353 К.

Термический анализ исследуемых образцов сорбентов осуществляли на дериватографе системы «Паулик, Паулик и Эрдей». Для одной и той же навески образца одновременно регистрировали интегральную (ТГ) и дифференциальную (ДТГ) кривые изменения массы, дифференциальную термическую кривую (ДТА) совместно с кривой изменения температуры (Т). Анализ проводили в температурном интервале 293 – 1073 К с постоянной скоростью нагрева. В качестве эталона применяли прокаленный до 1373 К оксид алюминия [10].

Основные термодинамические функции рассчитывали по данным газохроматографического анализа. Газохроматографические исследования проводили на хроматографе ЛХИ 8 МД, использовались колонки длиной 39 см, диаметром 3 мм, газ – носитель – водород. Сорбент дисперсностью 0,25 – 0,5 мм кондиционировали в колонке при температуре: 473,15 К в течении 3-х часов. Объем пробы адсорбата – 10 мкл [11].

Обсуждение результатов

Для исследуемых природных минералов определены основные параметры, характеризующие их сорбционные свойства (табл. 1).

Таблица 1. Адсорбционно-структурные характеристики природных минералов

Минерал	Параметр						
	Плотность (г/см ³)			рН	Пористость, %	Средний диаметр пор, (нм)	S _{уд} по воде, м ² /кг
	σ	d	D				
K ₉₅	1.24	2.75	0.60	6.8	57.92	11.00	117.02
M ₉₅	1.79	2.8	1.16	8.6	36.71	24.02	149.54

Примечание: σ – кажущаяся, d – истинная, D – насыпная.

Кислотность клиноптилолитовых образцов близка к нейтральному значению, величина рН монтмориллонитового образца смещена в щелочную область за счет значительного содержания оксидов щелочных металлов. Клиноптилолит отличается большей пористостью, однако более высокие значения среднего диаметра пор, удельной поверхности и плотности характерны для монтмориллонита.

Предварительная термическая активация позволяет направленно регулировать структуру поверхностного слоя, изменять физико-химические свойства адсорбентов, их селективность. При термической обработке глинистых минералов в результате дегидратации количественно и качественно изменяется химическая природа поверхности, то есть концентрация поверхностных гидроксидов, и связанная с ней поверхностная кислотность. Тепловая активация способствует росту емкости сорбентов относительно их неактивированных аналогов для K_{95} в 5,3 раза (с 13,4 до 71 мг/г), M_{95} – в 3,6 раза (с 12,5 до 45,3 мг/г).

Для всех исследуемых минералов определен предельный объем адсорбционного пространства V_S и объем микро $V_{ми}$, мезо $V_{ме}$ и макропор $V_{ма}$ (табл.2).

Таблица 2. Значения V_S , $V_{ми}$, $V_{ме}$, $V_{ма}$ для исследуемых образцов (по H_2O)

Минерал	V_S , $см^3/г$	$V_{ми}$, $см^3/г$	$V_{ме}$, $см^3/г$	$V_{ма}$, $см^3/г$
K_{95}	0.20	0.05	0.17	0.41
M_{95}	0.19	0.04	0.15	0.16

Величины V_S , $V_{ми}$, $V_{ме}$ близки для исследуемых минералов, за исключением объема макропор ($V_{ма}$), который практически в три раза превалирует в клиноптилолите.

Для определения температурного интервала изменения тепловых эффектов и массы образцов проведен дериватографический анализ природных и термоактивированных сорбентов.

Исследуемые природные минералы имеют I эндоэффект приблизительно в одинаковой области температур 353–533 К. Этот эффект связан с удалением физически связанной воды из каналов и пор сорбентов [4].

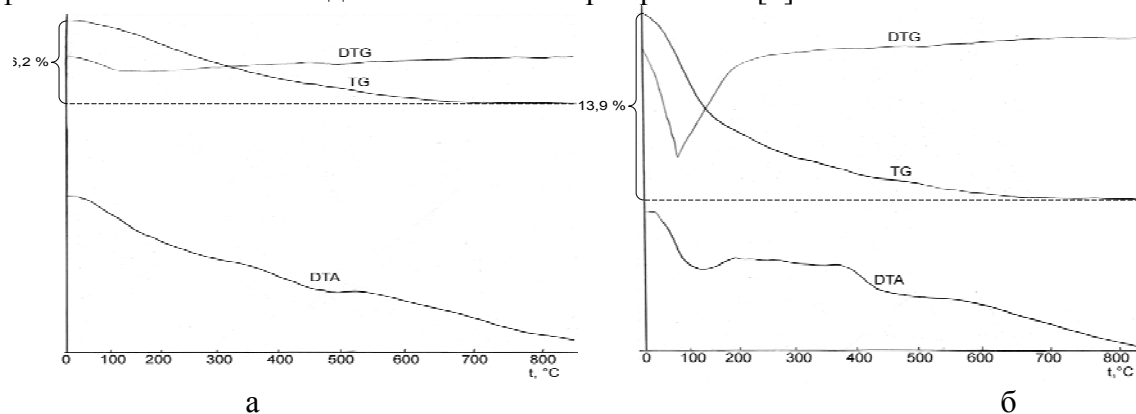


Рис. 1. Дериватограммы K_{95} а) сорбент, термообработанный при 453 К; б) сорбент, термообработанный при 453 К + адсорбция CH_2O

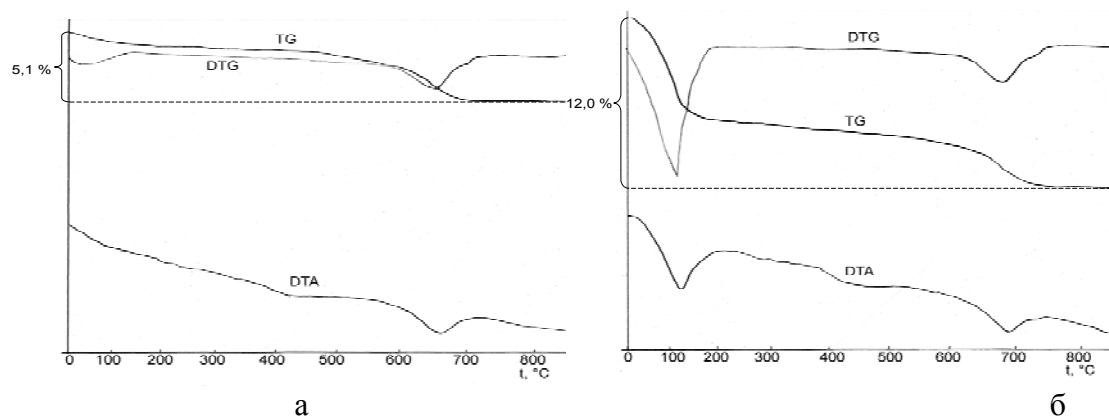


Рис. 2. Дериватограммы M_{95} а) сорбент, термообработанный при 453 К; б) сорбент, термообработанный при 453 К + адсорбция CH_2O

Проводимая термическая обработка при наиболее эффективной температуре приводит к практически полному исчезновению на графиках I эндоэффекта (рис. 1а и 2а), так как в полостях содержится минимальное количество неконституционно связанной воды. Если термически обработанные минералы в дальнейшем подвергать адсорбции смеси паров формальдегида и воды (превалирует формальдегид), то на кривой ДТА появляется значительный пик большей площади (рис. 1б и 2б).

Возникновение II эндоэффекта характерно для минералов, содержащих монтмориллонитовую составляющую, такой эффект отмечается на образце M_{95} . Температурный интервал стабилен для каждого индивидуального образца.

Таким образом, максимальный адсорбционный эффект наблюдается в диапазоне температур, соответствующих I эндоэффекту как для паров воды, так и для суммы паров формальдегида и воды.

Для установления лимитирующей стадии процесса сорбции исследована кинетика сорбции паров воды и смеси паров формальдегида и воды на анализируемых образцах минералов.

С целью приближенного описания кинетики сорбции паров воды и формальдегида оценивали величины коэффициентов диффузии. Для их расчета использовали эмпирическое уравнение Знаменского, связывающего степень заполнения емкости сорбента со временем t [12]:

$$D_{in} = -\frac{2F \cdot r^2}{\pi^2 t} \cdot \lg(1-F) \quad (1)$$

где F – степень заполнения емкости сорбента, D_{in} – коэффициент внутренней диффузии, t – время достижения степени заполнения емкости сорбента, r – радиус частицы.

Расчет коэффициента внешней диффузии молекул воды D_{ex} проводили по формуле [13]

$$D_{ex} = \frac{0,23 \cdot r_o \cdot \delta \cdot k_p}{\tau_{1/2}} \quad (2)$$

где r_o – радиус частицы, δ – толщина пленки, покрывающей частицу сорбента, состоящая из ассоциатов воды, (10 мкм) [13], k_p – коэффициент распределения сорбируемого вещества, $\tau_{1/2}$ – время полуобмена.

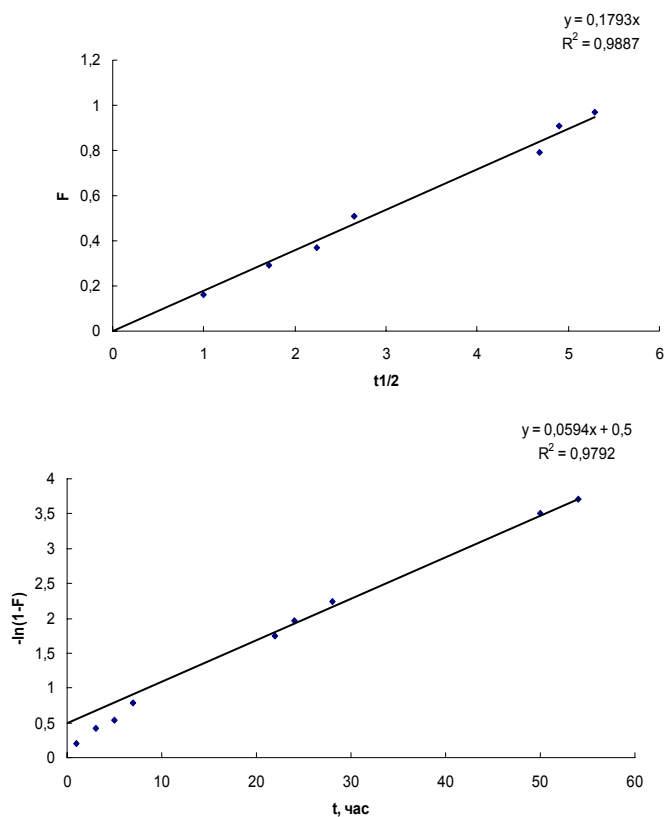


Рис. 3. Зависимость степени насыщения поверхности сорбента K_{95} молекулами H_2O от времени

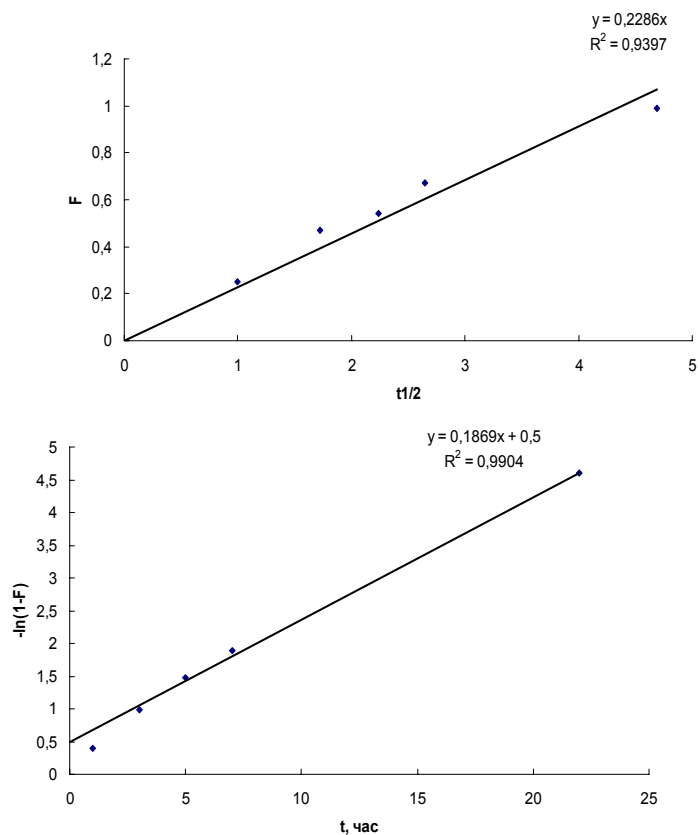


Рис.4 Зависимость степени насыщения поверхности сорбента M_{95} молекулами H_2O от времени

При анализе величин D_{in} и D_{ex} установлено, что величина коэффициента внутренней диффузии на два порядка меньше значения коэффициента внешней диффузии. Рассчитанные параметры приведены в таблице 3.

Таблица 3. Сравнение коэффициентов внешней и внутренней диффузии при адсорбции молекул воды

Минерал	$D_{ex} \cdot 10^{11}, \text{см}^2/\text{с}$	$D_{in} \cdot 10^{11}, \text{см}^2/\text{с}$
K95	28	1.0
M95	112	1.3

Таким образом, на основании полученных значений (табл. 3) предполагаем наличие внутридиффузионного лимитирования процесса адсорбции молекул воды на исследуемых сорбентах.

Емкость монослоя и значения константы «С» рассчитали из уравнения БЭТ [14]

$$\frac{P/P_S}{a \cdot (1 - P/P_S)} = \frac{1}{a_m \cdot C_{БЭТ}} - \frac{C_{БЭТ} - 1}{a_m \cdot C_{БЭТ}} (P/P_S) \quad (3)$$

где a_m – емкость монослоя, $C_{БЭТ}$ – константа, связанная с мольной теплотой адсорбции и зависит от температуры и рода адсорбента и адсорбата, P_S – давление насыщенного пара).

Изотермы адсорбции представлены на рис. 5.

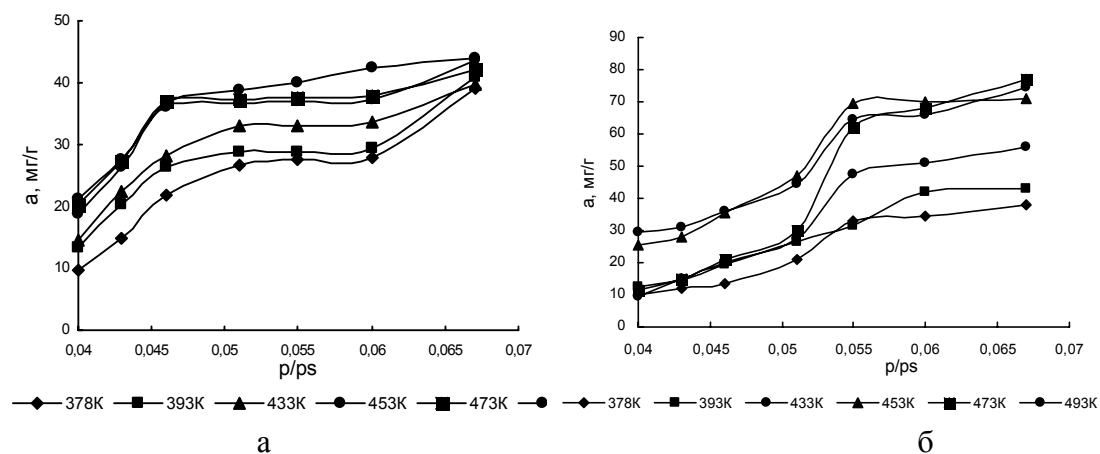


Рис. 5. Изотермы адсорбции формальдегида на а)M95 и б)K95

Используя полученные значения рассчитали величины a_{max} и константы «С» при наиболее эффективной предварительной тепловой обработке (453 К) сорбентов (табл. 4).

Таблица 4. Максимальная адсорбция формальдегида и величина «С» (при $p=\text{const}$)

Параметр	Сорбент	
	K ₉₅	M ₉₅
$a_m, \text{ммоль/г}$	2.36	1.44
Константа С	286	127

Максимальная емкость монослоя для цеолита на 0,92 ммоль/г превышает a_{max} для монтмориллонита. В соответствии с данными Грега и Синга [14] изотермы сорбции для двух образцов относятся к I типу, они характерны для микропористых сорбентов. Изотермы для M95 имеют выпуклую форму характерную для

взаимодействия сорбент-сорбат, а форма изотерм для K95 на начальном этапе сорбции имеет вогнутую форму, характерную для взаимодействия сорбат-сорбат, при больших давлениях механизм сорбции изменяется.

Расчет термодинамических параметров адсорбции формальдегида: начальной теплоты (Q), энтропии (S) и изменение мольной свободной энергии (G) проводили хроматографически по удерживаемому объему [11]

$$V_g = t_R \cdot W_{изм} \frac{P_{изм} \cdot T}{P_0 \cdot T_{изм}} \cdot \frac{3}{2} \cdot \frac{(P_i/P_0)^2 - 1}{(P_i/P_0)^3 - 1} \cdot \frac{1}{g}, \quad (4)$$

где t_R – время удерживания, $W_{изм}$ – объемная скорость газа-носителя, P – давление, T – температура, g – масса сорбента в колонке.

Далее, в координатах $\log V_g - 1/T$ строили график и, используя параметры полученной математической зависимости, рассчитывали теплоту Q и энтропию S адсорбции.

Хроматограмма формальдегида представлена на рис. 6

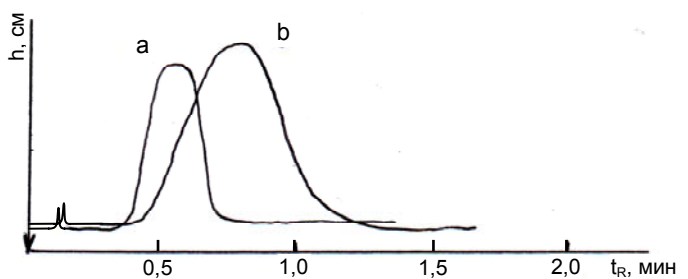


Рис. 6. Хроматограмма формальдегида на термоактивированных
а) M95; б) K95

Расчеты показали, что существенных различий в значениях термодинамических величин для M₉₅ (Q = 13,6 кДж/моль, ΔS = -7,7 Дж/моль·К, ΔG = -10,3 кДж/моль) и для K₉₅ (Q = 14,6 кДж/моль, ΔS = -9,5 Дж/моль·К, ΔG = -10,8 кДж/моль) не обнаружено.

Таким образом, анализ кинетических и равновесных параметров свидетельствует о преимущественной адсорбции формальдегида на предварительно термообработанных сорбентах в сравнении с природными и селективной адсорбции формальдегида из двухкомпонентной системы формальдегид-пары воды на клиноптилолите.

Список литературы

1. Арипов Э.А., Абляев Э.Ш., Абдуллаев Н.Ф. Влияние температурной активации монтмориллонита на кислотно-основные свойства по данным электронной спектроскопии адсорбированных молекул индикаторов // Регулирование поверхностных свойств минеральных дисперсий. Ташкент: ФАН, 1984. С. 135 – 139.
2. Цицишвили Г.В., Андроникашвили Т.Г., Киров Г.Н., Филизова Л.Д. Природные цеолиты – М.: Химия, 1985. – 224 с.
3. Акимова М.К. Влияние кислотной и щелочной активации на сорбционно-структурные свойства глин: Автореферат дисс...канд. хим. наук.- Фрунзе. 1973. – 24 с.

4. Челищев Н.Ф. Цеолиты – новый тип минерального сырья. / Н.Ф. Челищев, Б.Г. Беренштейн, В.Ф. Володин. – М.: Недра, 1987. – 176 с.
5. Арипов Э.Я. Природные минеральные сорбенты, их активирование и модифицирование. – Ташкент: ФАН, 1970. – 332 с.
6. Купрюнин А.А. Разработка технологических основ использования природного цеолита для денитрации дымовых газов котельных установок / Автореф. дисс. на соиск. уч. степ. канд. техн. наук., Томск – 1998.
7. Сендеров Э.Э., Хитаров Н.И. Цеолиты, их синтез и условия образования в природе. – М.: Наука, 1970.
8. Арипов, Э. А. Активные центры монтмориллонита и хемосорбция / Э. А. Арипов, А.А. Агзамходжаев. – Ташкент.: Фан, 1983. – С. 15 - 48.
9. Уокер, Дж.Ф. Формальдегид. – М.: Гос. научно-техн. изд. химической литературы, 1957. – 608 с.
10. Котова Д.Л., Селеменев В.Ф. Термический анализ ионообменных материалов – М.: Наука, 2002. – 156 с.
11. Ходосова, Н.А., Бондаренко А.В., Бельчинская Л.И., Петухова Г.А. Термодинамические характеристики адсорбции модифицированных монтмориллонита и клиноптилолита // Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности. Приоритетная проблема – синтез нанопористых материалов : Материалы XIII Всерос. симпозиума с участием иностр. ученых, 20 - 24 апреля 2009 г./ Ин-т физ. химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина.– Москва-Клязьма, 2009.–С. 96.
12. Знаменский Ю.П. // Журн. физич.химии. 1993. Т. 67, №7. С. 1924-1927.
13. Родионов А.И., Клушин В.Н., Торочешников Н.С. Техника защиты окружающей среды / Учебник для вузов. 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1989. – 512 с.
14. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. – М.: Мир, 1984. – 310 с.

Ходосова Наталия Анатольевна – к.х.н., старший преподаватель кафедры химии ВГЛТА, Воронеж

Бельчинская Лариса Ивановна – профессор, д.т.н., профессор, зав. кафедрой химии ВГЛТА, Воронеж

Стрельникова Ольга Юрьевна – к.х.н., доцент кафедры химии ВГЛТА, Воронеж

Анисимов Максим Александрович – студент 5 курса ВГЛТА, Воронеж

Khodosova Nataliya A. – senior lecturer of chemistry department, Voronezh State Academy of forestry Engineering, Voronezh.

Belchinskaya Larisa I. – head of chemistry department, Voronezh State Academy of forestry Engineering, Voronezh

Strelnikova Olga Yu. – associate professor of chemistry department, Voronezh State Academy of forestry Engineering, Voronezh.

Anisimov Maxim A. – 5 th year student, Voronezh State Academy of forestry Engineering, Voronezh.