

УДК 546.39:66.081

А. С. Панасюгин¹, А. Р. Цыганов², Н. П. Машерова³, С. В. Григорьев¹, Л. М. Гузова⁴¹Белорусский национальный технический университет²Белорусский государственный технологический университет³Военная академия Республики Беларусь⁴ОДО «Карельский минерал»**КИНЕТИКА СОРБЦИИ ПАРОВ ИЗОПРОПАНОЛА
НА ПРИРОДНОМ И КИСЛОТНО-АКТИВИРОВАННОМ ШУНГИТЕ.
МЕХАНИЗМ АКТИВАЦИИ ШУНГИТА**

Избыточное содержание летучих органических веществ в атмосфере является актуальной экологической проблемой. В настоящее время очистка отходящих газов от паров органических растворителей путем адсорбции на природных сорбентах, в частности шунгитовых пород, представляется весьма перспективной.

Известно, что кислотная обработка является одним из эффективных способов модифицирования природных сорбентов. Кислотная обработка приводит к увеличению удельной поверхности, сорбционного объема, изменению кислотно-основных свойств поверхности, что в конечном итоге способствует более эффективной работе сорбента.

Целью данной статьи явилось исследование закономерностей сорбции паров изопропанола на природном и кислотном активированном шунгите, а также установление механизма, по которому протекает процесс активации шунгита.

Объектом исследования выступал природный шунгит Зажогинского месторождения (Россия, Карелия). Активацию природного сорбента (фракция 2–3 мм) проводили 3,7 М раствором H_3PO_4 в соотношении твердая фаза : кислота = 1 : 10 при непрерывном перемешивании и температуре 95°C в течение 4 ч. Полученный образец промывали дистиллированной водой до pH 5,1 и высушивали при температуре 100°C до постоянной массы.

Кинетику сорбции паров изопропанола изучали методом прямого взвешивания на соответствующей установке. В работе использовались также методы рентгенофазового и адсорбционно-структурного анализов.

По данным рентгенофазового анализа установлено, что после кислотной активации исчезает фаза мусковита.

Полученные результаты показали, что кислотная обработка шунгита приводит к увеличению удельной поверхности от 12 до 32 м²/г, сорбционного объема пор от 0,2 до 0,6 ммоль/г.

Результатом кислотной активации явилось увеличение скорости сорбции паров изопропанола в 2 раза.

Ключевые слова: сорбция, кислотная активация, шунгит, изопропанол.

A. S. Panasyugin¹, A. R. Tsyganov², N. P. Masherova³, S. V. Grigor'yev¹, L. M. Guzova⁴¹Belarusian National Technical University²Belarusian State Technological University³Military Academy of the Republic of Belarus⁴ALC "Karelian mineral"**THE KINETICS OF SORPTION OF ISOPROPANOL VAPOR
ON NATURAL AND ACID ACTIVATED SHUNGITE.
MECHANISM OF SHUNGITE ACTIVATION**

Excess volatile organic substances in the air is a high priority environmental problem. Currently, the purification of gas emissions from vapors of organic solvents by adsorption on natural sorbents, in particular shungite, is very promising method.

It is a fact that acid treatment is an effective way of modification of natural sorbents. Acid treatment is accompanied by an increase in specific surface area, sorption volume, change acid-base properties of the surface. As a result sorbent works more effectively.

The aim of the present paper is to study the details of isopropanole sorption on the natural and acid modified shungite and establish mechanism of the acid modification of shungite.

Shungite from the Zazhoginskoye deposit (Russia, Karelia) was the object of the investigation. Acid modification was conducted as follows. Shungite 2–3 mm fraction was in contact with 3.7 M H_3PO_4 solution for 4 h at 95°C. The solid shungite : H_3PO_4 solution ratio was 1 : 10. Activated samples were washed and dried at 100°C.

The kinetics of isopropanol vapor sorption on natural and acid activated shungite was studied by weighing using appropriate installation. X-ray powder diffraction, adsorption-structural analysis were also used to study the samples obtained.

X-ray powder diffraction data show that acid activation results in disappearance of muscovite phase.

It is shown that the acid activation causes the increase in the specific surface area from 12 to 32 m²/g and the sorption volume from 0.2 to 0.6 mmole/g. The result of acid activation was an increase in isopropanol vapor sorption rate of 2-fold.

Key words: sorption, acid activation, shungite, isopropanol.

Введение. Избыточное содержание летучих органических веществ в атмосфере является актуальной экологической проблемой. В настоящее время очистка отходящих газов от паров органических растворителей путем адсорбции на природных сорбентах, в частности шунгитовых пород, представляется весьма перспективной. Это связано с наличием значительных запасов шунгитовых пород в природе [1]. Улучшения сорбционных характеристик шунгитов можно достичь в результате их предварительной обработки [2].

Как показано в работах Л. И. Бельчинской [3], Ю. И. Тарасевича [4] и других исследователей [5–7], кислотная обработка является одним из эффективных способов модифицирования природных сорбентов. В результате кислотной обработки увеличивается удельная поверхность, сорбционный объем, изменяются кислотно-основные свойства поверхности, а также отмечается различной степени деформация структуры, что приводит к изменению кинетики, избирательности и специфичности сорбции органических веществ.

При выборе направления проведения исследований определяющее значение имеет привязка к конкретным технологическим процессам, так как в настоящее время быстро развиваются производства и области использования органических веществ (химический синтез, окрасочные работы и др.).

Целью данной статьи явилось исследование закономерностей сорбции паров изопропанола на природном и активированном растворе фосфорной кислоты шунгите, а также установление механизма, по которому протекает процесс активации шунгита.

Основная часть. Объектом исследования служит природный шунгит Зажогинского месторождения (Россия, Карелия).

Активацию природного сорбента (фракция 2–3 мм) проводили 3,7 М раствором Н₃Р₀₄ в соотношении твердая фаза : кислота = 1 : 10 при непрерывном перемешивании и температуре 95°С в течение 4 ч. Полученный образец промывали дистиллированной водой до рН 5,1 и высушивали при температуре 100°С до постоянной массы.

Некоторые физико-химические характеристики природного и кислотнo-активированного шунгита приведены в табл. 1.

Таблица 1
Физико-химические характеристики природного и кислотнo-активированного шунгита

Показатель	Образец	
	исходный шунгит	активированный шунгит
Содержание целевой фракции (2–3 мм), %	82,10	98,60
Прочность гранул на истирание, %	84,00	81,24
Насыпная плотность, г/см ³	1,10	1,07
рН водной вытяжки	7,20	5,10
Удельная поверхность по азоту, м ² /г	12,30	31,84

Для определения удельной поверхности образцов использовали экспресс-анализатор Micromeritics 2200.

Изучение фазового состава материалов проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3.

Для анализа элементного состава образцов применяли сканирующий электронный микроскоп Vega II LMU с микроанализатором Inca Energy.

Для определения рН водной вытяжки использовали портативный рН/мВ/°С-метр Hanna 8314.

Взвешивание образцов производили на электронных весах OHAUS Explorer Pro.

Изотермы адсорбции снимали на установке с микровесами (весы Мак-Бена – Бахра).

Кинетику сорбции паров изопропанола изучали методом прямого взвешивания на установке, схема которой представлена на рис. 1.

Принцип действия установки следующий. В эксикатор 3, находящийся в электротермостате 2, помещают кювету с навеской исследуемого образца 7 и узел, состоящий из игольчатого крана 4, патрубка 5 и ампулы с адсорбентом 6. Потенциостатом 12 задается температура в эксикаторе, которая контролируется термopарой 8. По достижении заданной температуры ((20 ± 0,2)°С) открывают игольчатый кран, в результате чего через патрубок пространство эксикатора заполняется парами адсорбата. Изменение массы образца фиксируется через определенные интервалы времени, которые контролируются электронным таймером.

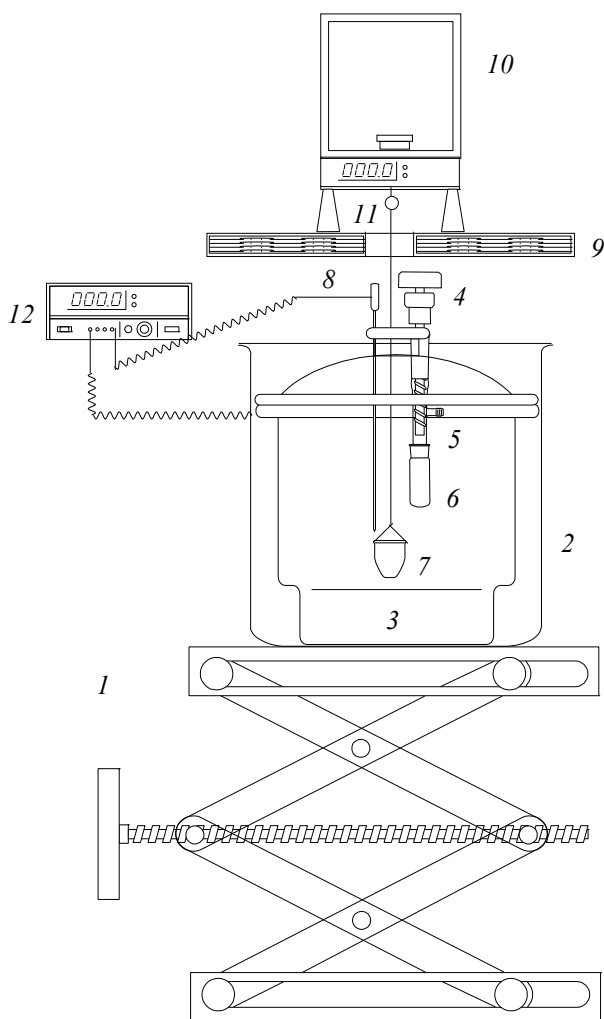


Рис. 1. Схема установки для определения кинетических параметров сорбции паров органических веществ:

- 1 – штатив; 2 – электротермостат; 3 – эксикатор; 4 – игольчатый кран; 5 – патрубок; 6 – ампула с адсорбентом; 7 – кювета с образцом; 8 – управляющая терморпара; 9 – виброплита; 10 – электронные весы; 11 – нижний отвес весов со штоком; 12 – потенциостат

Исследования кинетики сорбции паров изопропанола на природном и активированном фосфорной кислотой шунгите проводились с целью определения лимитирующей стадии данного процесса.

Кинетические кривые сорбции изопропанола приведены на рис. 2.

Анализ данных рис. 2 показывает, что тип кинетических кривых сорбции изопропанола на природном и активированном шунгите аналогичен и описывается уравнением

$$a = a_m(1 - e^{-\beta t}),$$

где a – величина сорбции; a_m и β – постоянные величины; t – время сорбции.

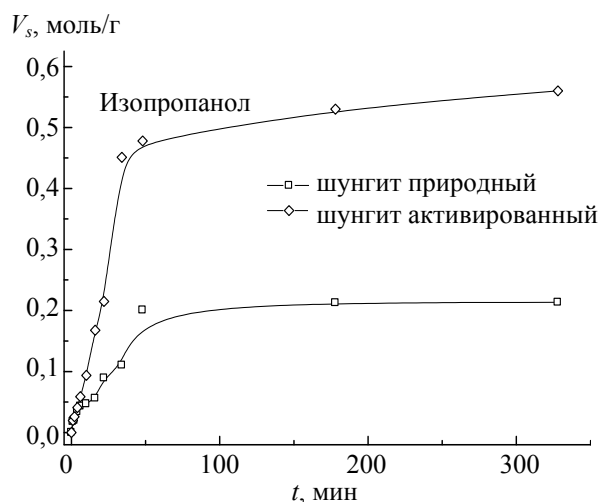


Рис. 2. Кинетика сорбции паров изопропанола на природном и кислотно-активированном шунгите

Постоянная a_m характеризует емкость сорбента при насыщении, β – крутизну подъема кривой.

Скорость адсорбции паров изопропанола как на природном, так и на активированном шунгите максимальна в течение первых 45 мин, затем, по мере насыщения сорбатом, она падает. Время достижения состояния равновесия для природного и обработанного образцов соответственно составляет 95 и 90 мин.

Величина сорбционной емкости паров изопропанола на шунгите, активированном фосфорной кислотой, более чем в 2 раза выше, чем на природном.

На рис. 3 представлена зависимость F от времени адсорбции, где $F = C_R / C_{\max}$, здесь C_R – сорбционная емкость сорбента за определенное время сорбции t ; C_{\max} – максимальная сорбционная емкость сорбента.

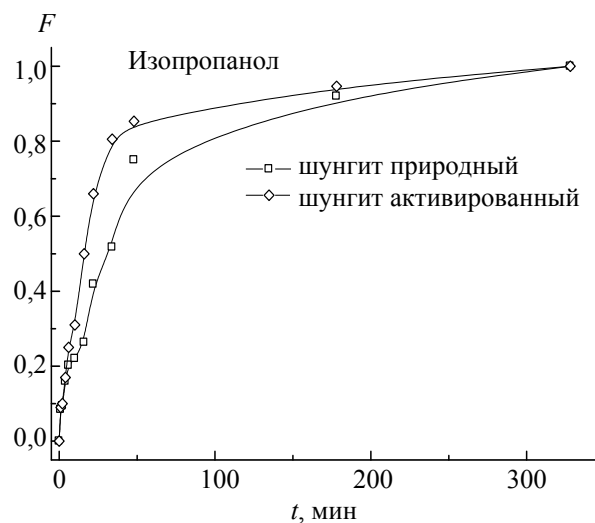


Рис. 3. Зависимость степени сорбции F от времени адсорбции паров изопропанола на природном и активированном шунгите

Как видно из рис. 3, скорость сорбции паров изопропанола на образце активированного шунгита превышает эту величину на природном образце примерно в 2 раза.

С целью выявления лимитирующей стадии сорбции проанализирована типовая зависимость $F - t^{0,5}$ (рис. 4). Поскольку при низких значениях t зависимость $F - t^{0,5}$ как для природного, так и для обработанного сорбента представляет собой прямую, можно предположить, что лимитирующей стадией адсорбционного процесса является внутренняя диффузия (рис. 4).

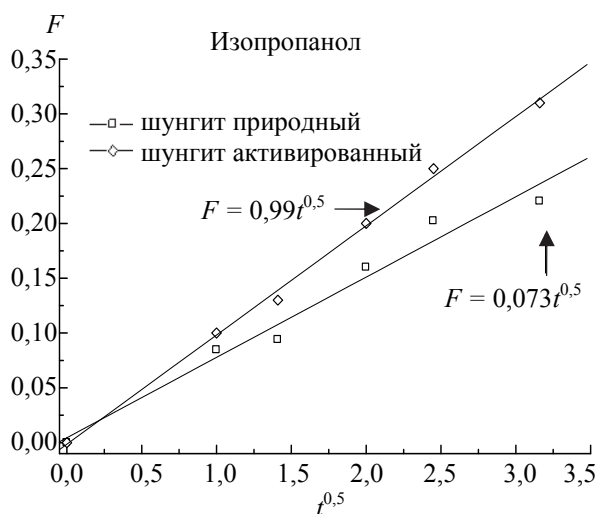


Рис. 4. Зависимость $F - t^{0,5}$ при адсорбции паров изопропанола на природном и активированном шунгите

На рис. 5 представлены изотермы адсорбции паров изопропанола.

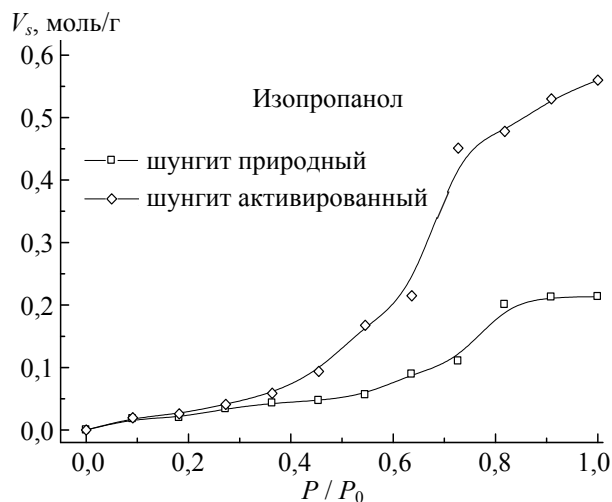


Рис. 5. Изотермы адсорбции изопропанола на природном и активированном шунгите

Исходя из вида представленных на рис. 5 изотерм адсорбции, их можно отнести к типу IV, который характерен для мезопористых адсорбентов [8].

Заключительным этапом работы явилось изучение механизма, по которому протекает кислотная активация шунгита. Были проведены анализы фазового (рис. 6) и элементного состава природного и активированного шунгита, а также сухого остатка маточного раствора, полученного после активации (табл. 2).

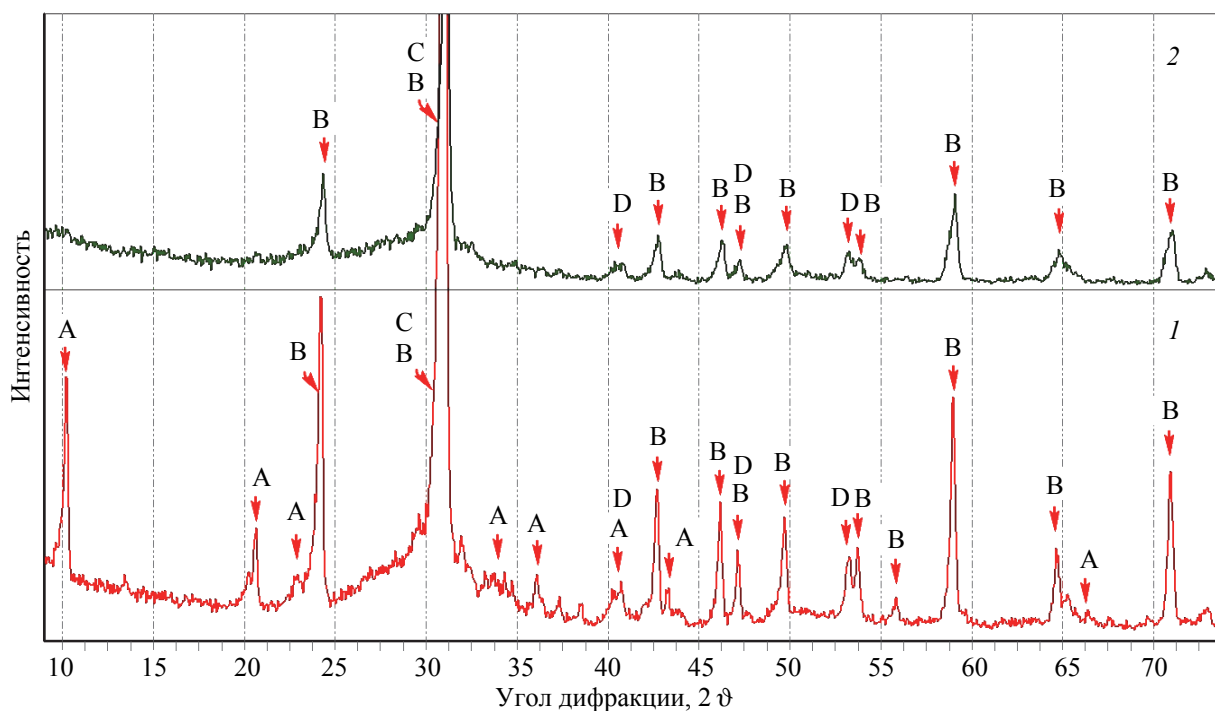


Рис. 6. Рентгеновские спектры природного (1) и кислотно-активированного шунгита (2): А – фаза мусковита; В – фаза оксида кремния; С – фаза углерода; D – фаза ферросилиция

Таблица 2

Элементный состав природного, активированного шунгита и сухого остатка маточного раствора

Образец	Элемент, мас. %									Остальные элементы*, мас. %
	C	O	Mg	Al	Si	P	K	Ca	Fe	
Природный шунгит	30,46	33,87	0,43	2,67	15,50	0,10	2,27	0,06	12,21	97,57
Шунгит, активированный H ₃ PO ₄	35,94	32,26	0,08	0,84	17,06	1,82	0,60	0,09	9,51	96,40
Сухой остаток маточного раствора после активации шунгита фосфорной кислотой	11,20	47,91	0,35	3,31	9,03	22,64	1,06	0,61	2,94	99,05

* Остальная масса образцов представлена соединениями Na, S, Cl, Ti, Ni, Cu и Zn.

Из представленных на рис. 6 данных видно, что на спектре рентгенофазового анализа активированного фосфорной кислотой шунгита отсутствует кристаллографическая фаза мусковита ($K_2(Al_{3,74}Fe_{0,26})(Si_6Al_2O_{20})(OH)_4$), наблюдаемая для природного минерала.

Анализ сухого остатка маточного раствора, полученного после активации, показал, что в сухом остатке присутствуют следующие кристаллографические фазы: $Al(H_2PO_4)_3$, $Fe(H_2PO_4)_3$ и $Mg_3(PO_4)_2$.

Заключение. Таким образом, можно констатировать, что активация шунгита фосфорной кислотой протекает за счет разложения фазы мусковита.

Результатом кислотной активации явилось увеличение скорости сорбции паров изопропанола более чем в 2 раза по сравнению с необработанным образцом.

Лимитирующей стадией адсорбционного процесса является внутренняя диффузия паров изопропанола.

Процесс кислотного активирования природного шунгита привел к увеличению удельной поверхности и сорбционного объема в 2,7 раза.

Пористая структура исходного и активированного шунгита соответствует мезопористым адсорбентам.

Литература

1. Смирнов А. Д. Сорбционная очистка воды. Л.: Химия, 1982. 168 с.
2. Аширов А. Ионобменная очистка сточных вод, растворов и газов. Л.: Химия, 1983. 295 с.
3. Бельчинская Л. И., Новикова Л. А., Ресснер Ф. Влияние кислотной обработки на поверхностные свойства глинистых минералов // Сорбционные и хроматографические процессы. 2005. Т. 5, вып. 6. С. 798–805.
4. Тарасевич Ю. И., Овчаренко Ф. Д. Адсорбция на глинистых минералах. Киев: Наукова думка, 1975. 352 с.
5. Мдивнишвили О. М. Кристаллохимические основы регулирования свойств природных сорбентов. Тбилиси: Мецниереба, 1978. 268 с.
6. Челищев Н. Ф., Беренштейн Б. Г., Володин В. Ф. Цеолиты – новый тип минерального сырья. М.: Недра, 1987. 176 с.
7. Кельцев Н. В. Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1984. 592 с.
8. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984. 112 с.

References

1. Smirnov A. D. *Sorbtsionnaya ochistka vody* [Sorption purification of water]. Leningrad, Khimiya Publ., 1982. 168 p.
2. Ashirov A. *Ionoobmennaya ochistka stochnykh vod, rastvorov i gazov* [Ionexchange purification of waste, solutions and gases]. Leningrad, Khimiya Publ., 1983. 295 p.
3. Bel'chinskaya L. I., Novikova L. A., Ressner F. The influence of acid treatment on the surface properties of clay minerals. *Sorbtsionnyye i khromatograficheskiye protsessy* [Sorption and chromatographic processes], 2005, vol. 5, issue 6, pp. 798–805 (In Russian).
4. Tarasevich Yu. I., Ovcharenko F. D. *Adsorbtsiya na glinistykh mineralakh* [Adsorption on clay minerals]. Kiev, Naukova dumka Publ., 1975. 352 p.
5. Mdivnishvili O. M. *Kristallokhimicheskiye osnovy regulirovaniya svoystv prirodnykh sorbentov* [Crystallochemical bases of the regulatory properties of natural sorbents]. Tbilisi, Metsniereba Publ., 1978. 268 p.
6. Chelishchev N. F., Berenshteyn B. G., Volodin V. F. *Tseolity – novyy tip mineral'nogo syr'ya* [Zeolites is new type of mineral raw materials]. Moscow, Nedra Publ., 1987. 176 p.

7. Kel'tsev N. V. *Osnovy adsorbtsionnoy tekhniki* [Bases of adsorption technics]. Moscow, Khimiya Publ., 1984. 592 p.

8. Greg S., Sing K. *Adsorbtsiya, udel'naya poverkhnost', poristost'* [Adsorption, specific surface, porosity]. Moscow, Mir Publ., 1984. 112 p.

Информация об авторах

Панасюгин Александр Семенович – кандидат химических наук, заведующий научно-исследовательской испытательной лабораторией очистки газовых выбросов «НИИЛОГАЗ». Белорусский национальный технический университет (220027, г. Минск, пр-т Независимости, 65, Республика Беларусь). E-mail: niilogaz@tut.by

Цыганов Александр Риммович – доктор сельскохозяйственных наук, академик Национальной академии наук Беларуси, первый проректор. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: tziganov@belstu.by

Машерова Наталья Павловна – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры радиационной, химической, биологической защиты и экологии. Военная академия Республики Беларусь (220057, г. Минск, пр-т Независимости, 220, Республика Беларусь). E-mail: masherov.petr@mail.ru

Григорьев Сергей Владимирович – старший научный сотрудник кафедры металлургии и литейных сплавов. Белорусский национальный технический университет (220027, г. Минск, пр-т Независимости, 65, Республика Беларусь). E-mail: niilogaz@tut.by

Гузова Лариса Модестовна – официальный дилер ОДО «Карельский минерал» (220033, г. Минск, ул. Рыбалко, 9-38, Республика Беларусь).

Information about the authors

Panasyugin Aleksandr Semenovich – PhD (Chemistry), Head of the Research Test Laboratory for Purification of Gas Emissions “NIIOLOGAS”. Belarusian National Technical University (65, Nezavisimosti Ave., 220027, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: niilogaz@tut.by

Tsyganov Aleksandr Rimmovich – DSc (Agriculture), Academician of the National Academy of Sciences of Belarus, first Vice-rector. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: tziganov@belstu.by

Masherova Natal'ya Pavlovna – PhD (Chemistry), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Radiation, Chemical, Biological Protection and Ecology. Military Academy of the Republic of Belarus (220, Nezavisimosti Ave., 220057, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: masherov.petr@mail.ru

Grigor'yev Sergey Vladimirovich – Senior Researcher, the Department of Metallurgy and Foundry Alloys. Belarusian National Technical University (65, Nezavisimosti Ave., 220027, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: niilogaz@tut.by

Guzova Larisa Modestovna – official dealer ALC “Karelian mineral” (9-38, Rybalko str., 220033, Minsk, Republic of Belarus).

Поступила 25.04.2017