

АДСОРБЦИЯ ФОРМАЛЬДЕГИДА ИЗ ВОДНОГО РАСТВОРА НА ПРИРОДНЫХ И МОДИФИЦИРОВАННЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ СОРБЕНТАХ¹

О.Ю. Стрельникова
Л.И. Бельчинская
Н.А. Ходосова

*Воронежская государственная
лесотехническая академия
Россия, 394613, г. Воронеж,
ул. Тимирязева, 8
E-mail: chem@vglta.vrn.ru*

Определены плотность, пористость, суммарный объём пор и обменная ёмкость минеральных сорбентов с клиноптилолитовой и монтмориллонитовой структурными составляющими. Исследованы изменения морфологии поверхности сорбентов. Изучена сорбция формальдегида из водного раствора на природных и модифицированных серной кислотой, полиметилорганосилоксаном и полиэтилорганосилоксаном алюмосиликатах. Установлено увеличение адсорбции формальдегида из водного раствора на модифицированных образцах. Показано, что для адсорбции формальдегида из водной среды наиболее эффективно использовать кислотную активацию сорбентов. При модификации адсорбентов органосилоксанами происходит избирательное взаимодействие однородной гидрофобизированной поверхности с молекулами формальдегида.

Ключевые слова: клиноптилолит, монтмориллонит, формальдегид, модификация, адсорбция.

Введение

Деятельность деревообрабатывающих и мебельных предприятий сопровождается образованием большого количества сточных вод, газовых выбросов и твердых отходов, в которых присутствуют высокотоксичные загрязнители, такие как, формальдегид, стирол, толуол и др. Для очистки сточных вод от этих органических веществ применяются различные сорбенты. Адсорбционные свойства природных и искусственных сорбентов существенно улучшаются при проведении предварительной термической или реагентной активации [1, 2]. Задачей данной работы явилось модифицирование природных алюмосиликатов растворами серной кислоты, полиметилсилоксана, полиэтилсилоксана и изучение адсорбции формальдегида из водного раствора на полученных образцах.

Объекты и методы исследования

С целью определения эффективного поглотителя формальдегида исследовались сорбенты: 1) слоистый минерал с 95% монтмориллонита (M_{95}); 2) каркасный цеолит с 95% клиноптилолита (K_{95}); 3) образец, содержащий 45% монтмориллонита и 20% клиноптилолита ($M_{45}K_{20}$), и образцы, модифицированные серной кислотой, полиметилсилоксаном (ПМС), полиэтилсилоксаном (ПЭС).

Кислотную обработку минералов осуществляли в 2.33 М растворе серной кислоты, взятой в соотношении минерал : кислота – 1 : 4. Адсорбент с фракцией зерен менее 0.25 мм заливали раствором кислоты и нагревали при температуре 373 К в течение 6 часов, затем промывали дистиллированной водой до $pH = 5$ и отфильтровывали, осадок высушивали при температуре 383°К до постоянной массы.

Модифицирование сорбентов органосилоксанами осуществлялось по методике [3]. Образцы помещали в колбу и заливали раствором органосилоксана в толуоле в соотношении 1 : 4. Колбу нагревали при температуре 353-373°К в течение 6 часов, затем осадок высушивали при температуре 383°К до постоянной массы.

Для определения величины адсорбции формальдегида из водного раствора к навеске адсорбента приливали раствор формальдегида с известной концентрацией и

¹ Работа выполнена в рамках Госконтракта № 14.740.11.0956.



выдерживали 1 час. Затем раствор отфильтровывали и определяли концентрацию формальдегида сульфитным методом [1].

Изменения морфологии поверхности сорбентов при их модификации определяли на сканирующем электронном микроскопе JSM-6380 LV.

Определение истинной и кажущейся плотности проводили пикнометрическим методом. Пористость и суммарный объём пор сорбента рассчитывали по значениям истинной и кажущейся плотности [4].

Определение ионообменной емкости минералов осуществляли по сумме вытесненных из нее обменных катионов. К навеске анализируемого сорбента 0,20 г приливали 200 мл 0,5 М раствора NH_4Cl . После достижения равновесия (3 часа) раствор отделяли от частиц минерала фильтрованием и анализировали на содержание ионов Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} в равновесном растворе. Определение содержания ионов натрия и калия проводили методом пламенной фотометрии, определение содержания ионов кальция и магния - методом комплексонометрии. Ионы меди определяли методом добавок. К пробе добавляют 10,0 мл ацетатного буфера ($\text{pH} = 5,5$), вносят индикатор ксилиноновый оранжевый. Титрование проводят от бордово-фиолетового цвета до появления желто-зеленой окраски.

Обсуждение результатов

Для исследуемых природных минералов определены основные параметры, характеризующие сорбционные и ионообменные свойства сорбентов (табл.).

Таблица

Адсорбционно-структурные и ионообменные характеристики природных минералов

Параметр	Сорбент		
	M_{95}	K_{95}	$\text{M}_{45}\text{K}_{20}$
Плотность (кг/см ³)			
-насыпная	0.60	1.16	1.10
-кажущаяся	1.24	1.79	3.143
-истинная	2.75	2.8	4.30
Пористость(%)	36.70	57.92	26.91
Суммарный объём пор (см ³ /г)	0.20	0.44	0.09
Ионы Na^+ , ммоль/г	0.087	0.069	0.104
Ионы K^+ , ммоль/г	0.012	0.420	0.025
Ионы Ca^{2+} , ммоль/г	0.360	0.700	1.150
Ионы Mg^{2+} , ммоль/г	0.560	0.500	0.625
Ионы Si^{2+} , ммоль/г	0.097	0.067	0.062
Общая обменная емкость, ммоль/г	1.116	1.757	1.966

Особенности структуры и катионообменной емкости отражаются на сорбционном поведении природных алюмосиликатов.

Получены изотермы адсорбции формальдегида из водных растворов для природных образцов, представленные на рис. 1. Изотермы адсорбции формальдегида на природных сорбентах имеют выпуклую форму и описываются уравнением Ленгмюра.

При использовании природных алюмосиликатов адсорбция формальдегида из водного раствора максимальна для образца с 95% клиноптилолита, наименьшая – с 95% монтмориллонита. Высокая сорбция формальдегида обусловлена большей пористостью и количественным преимуществом обменных катионов в образце K_{95} (см. табл.). Большая адсорбция формальдегида на образце $\text{M}_{45}\text{K}_{20}$, по сравнению с M_{95} , вероятно обусловлена превалированием ионообменного механизма сорбции (минерал $\text{M}_{45}\text{K}_{20}$ обладает наибольшей полной обменной ёмкостью – см. табл.).

На рис. 2 представлены изотермы адсорбции формальдегида из водных растворов для природных и модифицированных серной кислотой сорбентов.

Значение сорбционной емкости по формальдегиду на кислотномодифицированных сорбентах выше, чем на природных образцах: максимальная адсорбция формальдегида возрастает для образцов K_{95} и $M_{45}K_{20}$ в 2 раза, для M_{95} – в 7 раз. Большая сорбция формальдегида на минералах, модифицированных серной кислотой, связана с декатионированием сорбентов, переходом их в водородную форму и качественным изменением катионообменного комплекса [1].

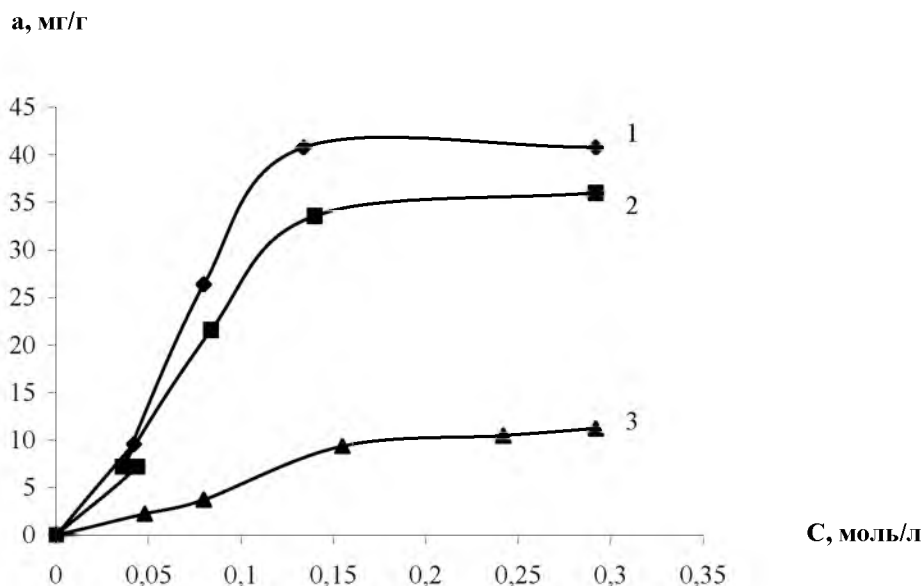


Рис. 1. Изотермы адсорбции формальдегида на природных сорбентах: 1 – K_{95} ; 2 – $M_{45}K_{20}$; 3 – M_{95}

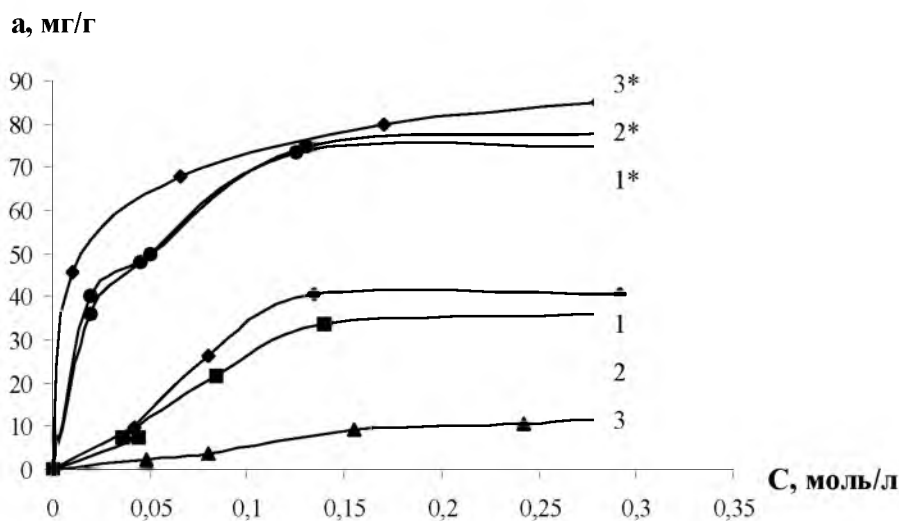


Рис. 2. Изотермы адсорбции формальдегида из водной среды на сорбентах: 1 – природный K_{95} ; 1* – кислотномодифицированный K_{95} ; 2 – природный $M_{45}K_{20}$; 2* – кислотномодифицированный $M_{45}K_{20}$; 3 – природный M_{95} ; 3* – кислотномодифицированный M_{95}

Кислотная активация приводит также к увеличению пористости образцов и изменению морфологии поверхности сорбентов (рис. 3). Наблюдается увеличение размеров пор образцов. Наибольшее влияние кислотная обработка оказывает на образец с 95 % монтмориллонита.

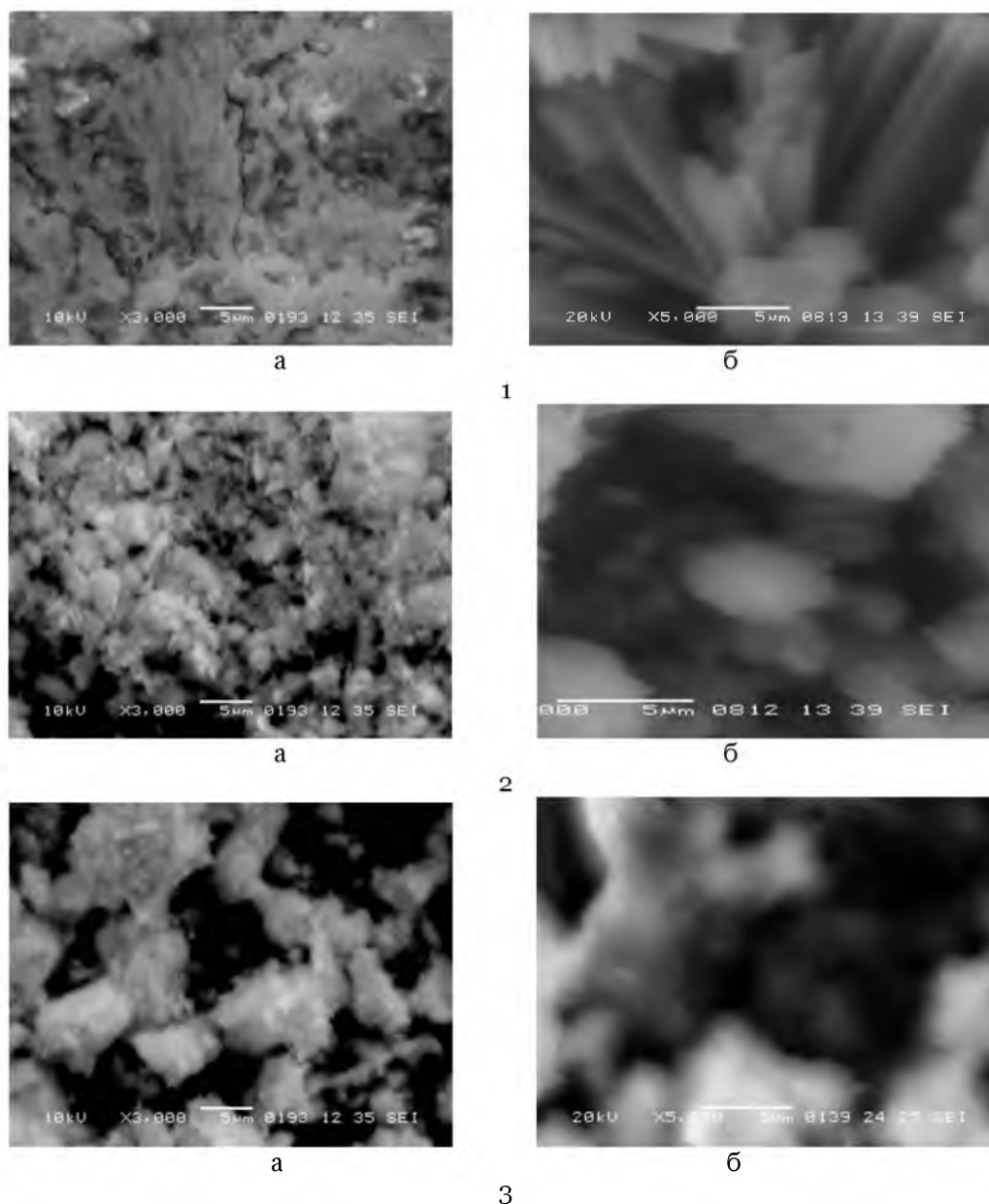


Рис. 3. Фотографии поверхности образцов: 1 – M_{95} , 2 – K_{95} , 3 – $M_{45}K_{20}$; а) природный; б) модифицированный серной кислотой

Зависимость величины адсорбции формальдегида на природном и модифицированных ПМС и ПЭС минералах, на примере $M_{45}K_{20}$, от равновесной концентрации в растворе представлены на рис. 4.

Модификация образца алюмосиликата органосилоксанами способствует возрастанию максимальной сорбции формальдегида на 15-20%.

При замене в органосилоксане метильной группы на этильную плотность прививки уменьшается, что обусловлено стерическими затруднениями. Вследствие стерической несовместимости этильных групп силоксановые цепи этилсилоксанов раздвигаются на большее расстояние, чем в метилсилоксанах (более значительное препятствие плотной упаковке цепей оказывает C_2H_5 -группа). С уменьшением плотности прививки модификатора сорбция формальдегида более существенно возрастает на минерале, модифицированном полиэтилорганосилоксаном.

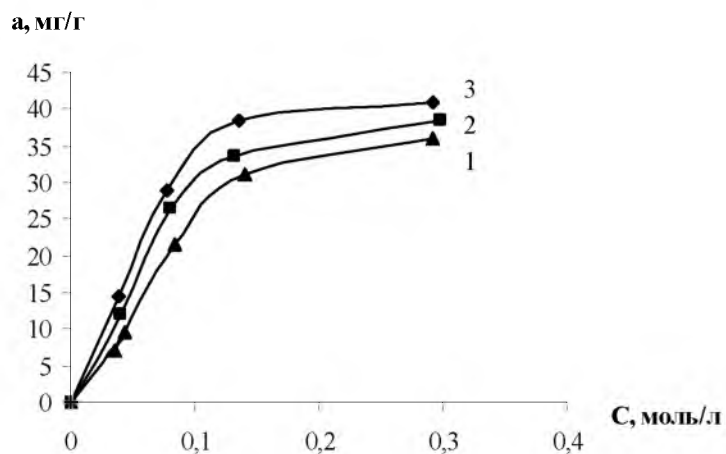


Рис.4. Изотермы адсорбции формальдегида на природном $M_{45}K_{20}$ (1); модифицированном ПМС (2); модифицированном ПЭС (3)

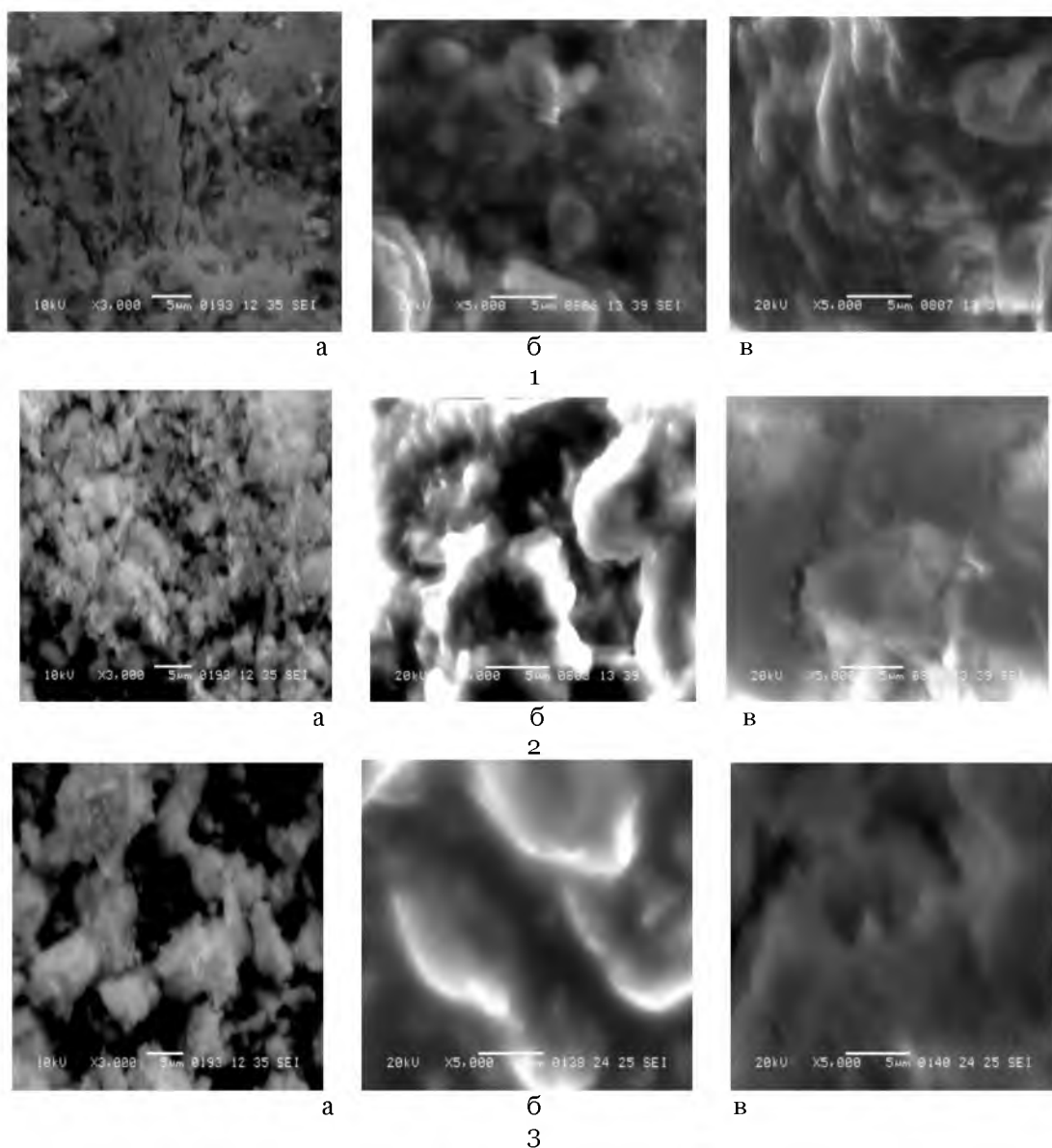


Рис.5. Фотографии поверхности образцов: 1 – M_{95} , 2 – K_{95} , 3 – $M_{45}K_{20}$; а) природный; б) модифицированный ПМС; в) модифицированный ПЭС



Изменение морфологии поверхности сорбентов (рис. 5) свидетельствует об изменении структуры сорбентов в результате модификации органосилоксанами, заключающемся в уменьшении дисперсности образцов за счет укрупнения частиц и гидрофобизации поверхности [5].

Заключение

На основании полученных адсорбционно-структурных характеристик установлено преимущество структуры и химического состава природного клиноптилолита при адсорбции формальдегида из водной среды, он имеет больший суммарный объем пор и обладает более значительной полной обменной емкостью.

Поглощение формальдегида из жидкой фазы усиливается при сернокислотной активации сорбентов, в результате которой происходит качественное изменение катионообменного комплекса за счет перехода минералов в водородную форму, сопровождающееся увеличением размеров пор образцов.

Образование однородной гидрофобизированной поверхности при модификации природных минералов растворами органосилоксанов приводит к избирательной адсорбции формальдегида в системе формальдегид – вода.

Список литературы

1. Бельчинская Л.И. Природозащитные технологии обезвреживания и утилизации отходов мебельных производств. – Воронеж: Воронеж. гос. лесотехн. акад., 2002. – 210 с.
2. Тарасевич Ю.И. Природные сорбенты в процессе очистки воды. – Киев: Наук. думка, 1981. – 207 с.
3. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии / Под ред. А.В. Киселева и В.П. Древинга. – М.: Изд-во МГУ, 1973. – 447 с.
4. Вяхирев Д.А., Шушунова А.Ф. Руководство по газовой хроматографии. – М.: Высш. шк., 1987. – 335 с.
5. Бельчинская Л.И., Стрельникова О.Ю., Новикова Л.А., Ресснер Ф., Воищева О.В. Повышение адсорбционной селективности нанопористого клиноптилолита при гидрофобизации органосилоксанами // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2008. – Т. 44. – № 4. – С. 419–422.

ADSORPTION OF FORMALDEHYDE FROM AQUEOUS SOLUTION ON NATURAL AND MODIFIED MINERAL SORBENTS

O.Yu. Strelnikova
L.I. Belchinskaya
N.A. Khodosova

*Voronezh State Academy of Forestry
Engineering
Timirjazeva St. 8,
Voronezh, 394613, Russia
E-mail: chem@vglta.vrn.ru*

Density, porosity, total pore volume and the exchange capacity of mineral sorbents with clinoptilolite and montmorillonite structural components were determined. The changes of surface morphology of sorbents were investigated. Sorption of formaldehyde from aqueous solution on natural and modified with sulfuric acid, polymethylorganosiloxane and polyethylorganosiloxane aluminosilicates was studied. The increase in the adsorption of formaldehyde from aqueous solution on modified samples was found. It was shown that for the adsorption of formaldehyde from an aqueous environment, the most effective is the use of the acid activation of sorbents. The increase of adsorption of formaldehyde from a water solution on a surface adsorbents of the modified organosiloxane occurs due to the selective interaction of homogeneous hydrophobic surface with molecules of formaldehyde.

Key words: clinoptilolite, montmorillonite, formaldehyde, modification, adsorption.