

УДК 544.7

Современные представления об адсорбции на минеральных адсорбентах

© А.А. Яковлева, Тхуй Чунг Нгуен

Иркутский национальный исследовательский технический университет, г. Иркутск, Россия

Развитие промышленности, принёсшее угрозу созданием ежедневно увеличивающегося количества выбросов, привело к поиску эффективных и недорогих адсорбентов. Обзор показывает, что в настоящее время ведутся активные исследования различных адсорбентов, предназначенных для удаления токсичных веществ из окружающей среды. Среди исследованных адсорбентов находятся и минеральные – углерод в различных формах, уголь, цеолиты, глины, пески.

Ключевые слова: адсорбент, адсорбция, минеральные адсорбенты, углерод, цеолит

Modern Concepts of Adsorption on Mineral Adsorbents

© Ariadna A. Yakovleva, Thui Chung Nguyen

Irkutsk National Research Technical University, Irkutsk, Russia

Industrial development, which threatened to generate daily increasing emissions, has led to the search for effective and low-cost adsorbents. The review shows that active studies of various adsorbents designed to remove toxic substances from the surrounding environment are currently underway. Among the studied adsorbents are mineral ones: carbon in various forms, coal, zeolites, clays, sands.

Keywords: adsorbent, adsorption, mineral adsorbents, carbon, zeolite

Известно, что адсорбция – это изменение (обычно повышение) концентрации вещества вблизи поверхности раздела фаз. Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел представляется сложным случаем, так как на механизм этого процесса влияют не только свойства растворенного вещества, но и свойства растворителя и сложная структура поверхности адсорбента [1].

Химические загрязняющие элементы при низкой концентрации трудны для извлечения от воды. Химическое осаждение, обратный осмос или электрокоагуляция становятся неэффективными, когда загрязняющие вещества присутствуют в следовых концентрациях. Процесс адсорбции является одной из немногих альтернатив для таких ситуаций.

Адсорбенты, как правило, – это высокодисперсные природные или искусственные материалы с большой удельной поверхностью, на которой происходит адсорбция веществ из соприкасающихся с ней газов или жидкостей. В данной работе представлен обзор материалов конференций, которые проведены Институтом физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина и Научным советом Академии наук РФ по физической химии с 2009 по 2018 г.

Проблемы адсорбции являются актуальными, так как различные адсорбенты применяются широко: для очистки воды от металлов и примесей; очистки газов, спиртов, масел; для разделения спиртов. Если все публикации по адсорбции классифицировать по типу адсорбента, то окажется, что огромное их число приходится на углеродные адсорбенты (рис. 1, 2).

Из представленных на рис. 1, 2 диаграмм видно, что меньшее внимание уделяется минеральным адсорбентам. Вместе с тем у этого типа адсорбентов есть много неоспоримых преимуществ – они доступны, дешевы и безопасны. Зачастую коллоидно-химические исследования сопровождают анализ минеральных адсорбентов с позиций оценки их безопасности и экологических качеств, когда они выступают как барьерные среды, сохраняющие природное равновесие.

Цеолиты – большая группа близких по составу и свойствам минералов, водные алюмосиликаты кальция и натрия из подкласса каркасных силикатов, со стеклянным или перламутровым блеском, известных своей способностью отдавать и вновь поглощать воду в зависимости от температуры и влажности. Другим важным свойством цеолитов является способность к ионному обмену – они могут избирательно выделять и вновь впитывать различные вещества, а также обменивать катионы.

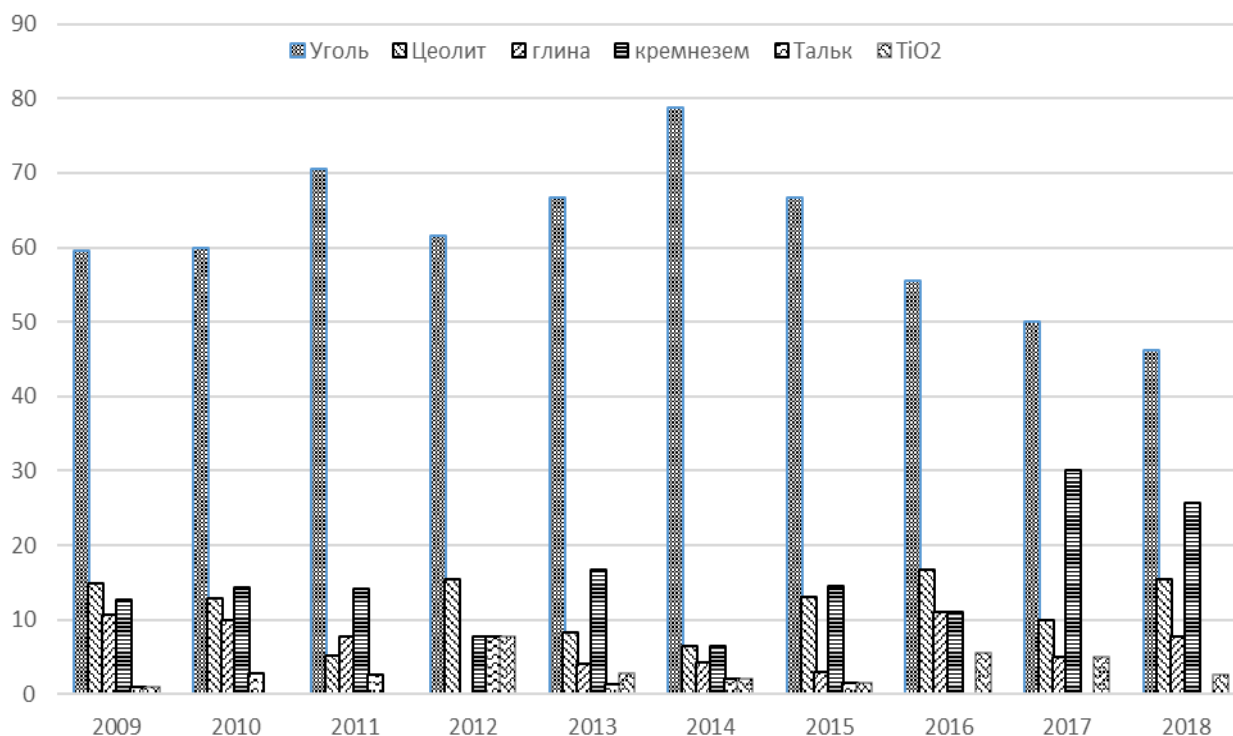


Рис. 1. Исследования различных типов адсорбентов с 2009 до 2018

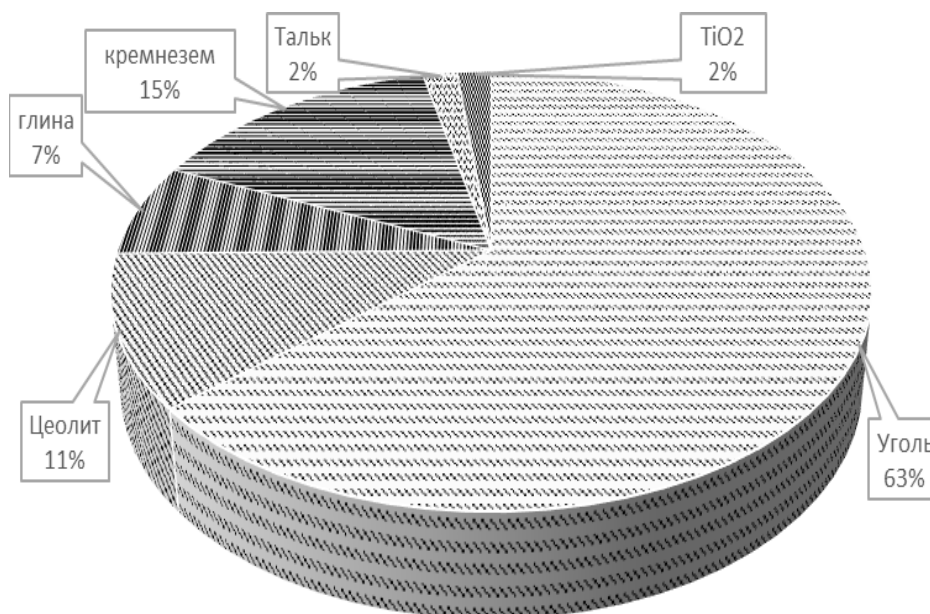


Рис. 2. Суммирование исследований различных типов адсорбентов с 2009 до 2018

В анализируемых публикациях большое внимание уделяется исследованию цеолитов следующих типов: X, NaZSM, NaLSX, NaY, LiZSM5, H_{3,25}ZSM-5 и др.

Название цеолита исходит от типа цеолита: высококремнистые цеолиты (ВКЦ) семейства ZSM (Zeolite Socony-Mobil) состоят из десятичленных кислородных колец со свободным диаметром 5,1–5,8 Å (рис. 3) [2]. Цеолит типа LSX – это цеолит нового поколения из семейства фожазитов, он имеет структуру фожазита и соотношение Si/Al, равное 1 (SiO₂/Al₂O₃<1,5) [3]).

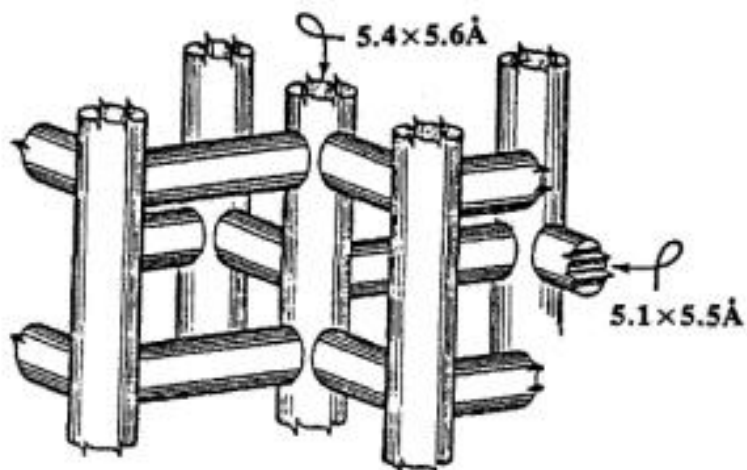


Рис. 3. Схематическая структура ZSM-5

В ряде работ представлены результаты исследований процессов адсорбции, дано обоснование оптимизации активации очистки воздуха, паров воды, природного газа от H_2S , CO_2 , гексана и циклогексана. Рассмотрен процесс адсорбционной осушки жидких углеводородов, адсорбции паров бензола, изобутена, а также адсорбция H_2O , $\text{H-C}_7\text{H}_{16}$ и C_6H_6 при извлечении катионов ^{57}Co [4–10].

Изучено влияние температуры предварительной дегидратации на адсорбцию азота и кислорода цеолитами типа X со связующим средством [4]. Показано, что с ростом температуры дегидратации монотонно убывает остаточное влагосодержание адсорбента, одновременно возрастает величина адсорбции кислорода. В то же время равновесная активность цеолита NaX по азоту экстремально зависит от содержания воды в адсорбенте: сначала она возрастает, но начинает понижаться после того, как остаточное содержание воды достигнет 1,5 % масс.

В некоторых других исследованиях рассмотрена теплота адсорбции паров воды, CO_2 на цеолите NaZSM, NaLSX, NaY, LiZSM5 [5–10].

Авторы работ [11–13] рассматривают модифицирование глин монтмориллонита, бентонита в целях их использования в качестве адсорбционного материала для удаления паров метилового спирта, паров некоторых полярных веществ, адсорбции биоактивных ингредиентов горчичного масла.

На основе бентонитовой глины, модифицированной в водной среде с добавлением карбоната натрия, оксида магния и полиакриламида в условиях виброкавитационной обработки, разработана технология получения бытовых адсорбентов-наполнителей [11].

Модифицированные Li-замещенные глинистые сорбенты успешно прошли апробацию в производственных условиях [12]. Эффективность очистки сточных вод модифицированными сорбентами достигает 98% и позволяет снизить концентрацию ионов Fe^{3+} до требуемых санитарных норм при начальной концентрации, превышающей предельно допустимую в 7–12 раз.

Модифицирование исследованных глин проводили комплексобразующим агентом. Предполагали, что химическая природа модификатора, сконцентрированного на поверхности, изменяет механизм сорбции на монтмориллоните, что приводит к увеличению его адсорбционной активности. Предложенное модифицирование повышает на 50–60% сорбционные характеристики исследованных глин по отношению к тяжелым металлам и органическим красителям [13].

Показано, что адсорбция олеата натрия на поверхности талька в исследуемой области концентраций (вблизи ККМ) идет по мономолекулярному механизму, мицеллообразование, очевидно, не сказывается на механизме адсорбции [14]. Адсорбция N-цетилпиридиний хлорида на тальке Отнотского месторождения является результатом двух процессов: отчасти – это специфическая адсорбция за счет электростатической силы между положительно-заряженной группой катионоактивного ПАВ (кПАВ) и отрицательно-заряженной боковой гранью частиц талька, отчасти – физическая адсорбция кПАВ за счет вандерваальсовой силы между гидрофобными радикалами кПАВ и гидрофобным участком поверхности талька [15].

Изучение кинетической изотермы адсорбции олеата натрия на тальке показало, что время для достижения адсорбционного равновесия равно 4 часам [16]. Адсорбция олеата натрия на тальке, обогащенном оксидом цинка, имеет предельное значение, которое превышает значение на чистом тальке. Кроме того, адсорбция олеата натрия на тальке, обогащенном оксидом цинка, идет по мономолекулярному механизму [17, 18].

В серии работ С.З. Муминова проанализирована деформация кристаллической решетки при адсорбции. Для талька вполне возможно представить следующую схему (рис. 4). Молекулы воды на боковой поверхности в образцах непросушенного талька вызывают послынное раздвижение и увеличение межслойного пространства на расстояния, доступные для проникновения молекул олеата натрия к появляющимся в результате такого своеобразного диспергирования новым поверхностям. При просушивании молекулы воды удаляются, что частично приводит к уменьшению адсорбционной способности талька к олеату натрия [19].

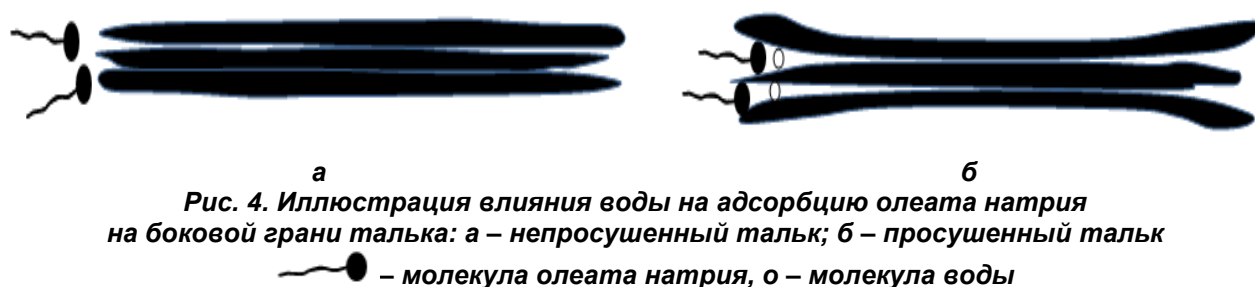


Рис. 4. Иллюстрация влияния воды на адсорбцию олеата натрия на боковой грани талька: а – непросушенный тальк; б – просушенный тальк

— о — молекула олеата натрия, о — молекула воды

Кроме того, исследована адсорбция на различных сорбентах, например, кремнеземе, силикагеле, на поверхности кварца и др. [20, 21]. Исследованы образцы кремнезёмов, модифицированные октилтрихлорсиланом с образованием олигомерного привитого слоя $-C_8(O)-$ и с дополнительной силанизацией. При этом концентрация привитых групп C на $-C_8(O)-$ и с силанизацией может достигать $4,4 \text{ nm}^{-2}$. Показано, что модифицирование сопровождается снижением величин адсорбции большинства исследованных соединений. При комнатной температуре и $p/p_s \rightarrow 1$ адсорбция воды на всех октилкремнеземах в 30–60 раз меньше, чем на исходном носителе, и ниже 4 мкмоль/м^2 [20].

Изучена термодинамика сорбции некоторых производных 1,3,4-оксадиазола и 1,2,4,5-тетразина из водно-ацетонитрильных растворов разного состава на модифицированном неполярном кремнеземе методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖС) [21]. Установлено, что зависимости эффективных энтальпийных и энтропийных параметров сорбции от мольной доли ацетонитрила в растворе для исследованных сорбатов в жидкостной хроматографии имеют экстремальный характер с минимумом. Кроме того, отмечено влияние строения молекул сорбатов на термодинамические характеристики их реакций сорбции и сольватации (квазихимических по природе). Установлено наличие компенсационных закономерностей в процессах сорбции и сольватации исследованных гетероциклических соединений.

Обзор свидетельствует, что адсорбция является основным промышленным методом очищения. С помощью адсорбции можно избирательно удалять растворенные компоненты из водного раствора путем осаждения растворенного вещества на твердой вещественной поверхности. Этот метод находит широкое применение для удаления химических загрязняющих веществ из водной среды. Для достижения высокой степени очистки и получения высококачественной воды тщательный выбор адсорбента является первостепенной задачей. Чтобы минимизировать высокую стоимость и сложность регенерации, желательно искать дешевые и эффективные минеральные адсорбенты. Одним из потенциальных адсорбентов может служить песок, так как он имеет множество экономических и экологических преимуществ для очистки промышленных сточных вод.

Библиографический список

1. Щукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия: учебник для университетов и химико-технолог. вузов; 5-е изд., испр. М.: Высш. шк., 2007. 444 с.
2. Рощина Т.М., Шония Н.К., Таякина О.Я. Связь термодинамических характеристик адсорбции со структурной привитых октильных слоев на кремнеземе // Актуальные проблемы теории адсорбции,

- пористости и адсорбционной селективности: материалы XIV Всерос. симп. с участием иностр. ученых. Иваново: ИГХТУ, 2010. С. 116.
2. Рахматкариев Г.У., Курбанов С.Д. Теплоты адсорбции паров воды на цеолите NaZSM-5 // Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности: материалы XIII Всерос. симп. с участием иностр. ученых. Иваново, ИГХТУ, 2009. С. 120.
4. Рахматкариев Г.У., Жумаева Д.Ж. Дефференциальные теплоты адсорбции воды на цеолите NaLSX // Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности: материалы XIII Всерос. симп. с участием иностр. ученых. Иваново: ИГХТУ, 2009. С. 123.
5. Рахматкариев Г.У., Эргашев О.К. Дефференциальные теплоты адсорбции H₂O на цеолите NaY // Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности: материалы XIII Всерос. симп. с участием иностр. ученых. Иваново: ИГХТУ, 2009. С. 124.
6. Байкова А.О., Алехина М.Б. Оптимизация процесса активации цеолитов типа X для адсорбционного разделения воздуха // Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности: материалы XIV Всерос. симп. с участием иностр. ученых. Иваново: ИГХТУ, 2010. С. 93.
7. Рахматкариев Г.У., Эргашев О.К. Дифференциальные теплоты адсорбции CO₂ на цеолите NaX // Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности: материалы XIV Всерос. симп. с участием иностр. ученых. Иваново: ИГХТУ, 2010. С. 99.
8. Рахматкариев Г.У., Жумабаева З.З. Дефференциальные теплоты адсорбции CO₂ на цеолите LiZSM-5 // Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности: материалы XIV Всерос. симп. с участием иностр. ученых. Иваново: ИГХТУ, 2010. С. 100.
9. Везенцев А.И., Воловичева Н.А., Королькова С.В. Сорбционные свойства комплексно-модифицированных монтмориллонитовых глин // Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости адсорбционной селективности: материалы XIV Всерос. симп. с участием иностр. ученых. Иваново: ИГХТУ, 2010. С. 106.
10. Сайфутдинов Б.Р., Курбатова С.В. Термодинамика сорбции некоторых 1,3,4-оксадиазолов и 1,2,4,5-тетразинов из водно-ацетонитрильных растворов на модифицированном кремнеземном адсорбенте // Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности: материалы XIV Всерос. симп. с участием иностр. ученых. Иваново: ИГХТУ, 2010. С. 121.
11. Qan Zhao. Solid acid catalysts for the production of bio-substitutes for petrochemical intermediates / PhD. A thesis in the department of chemistry and biochemistry. Monreal. Quebec. Canada. 2007. 86 p.
12. Алехина М.Б. Промышленные адсорбенты: учеб. пособие. М.: Изд-во РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2013. 110 с.
13. Муминов С.З. Деформация Со-монтмориллонита при адсорбции бензола // Современные проблемы адсорбции: материалы XI Междунар. конф. М., 2011. С. 104.
14. Яковлева А.А., Рыбина М.Н. Влияние оксида цинка на адсорбционные свойства талька // Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности: материалы XVII Всерос. конф. с междунар. участием. М.–Клязьма, 2015. С. 118.
15. Яковлева А.А., Чыонг Суан Нам, Ле Мань Линь. Адсорбция N-цетилпиридиний хлорида на тальке Онотского месторождения // Современные проблемы адсорбции: материалы XI Междунар. конф. М., 2011. С. 286.
16. Яковлева А.А., Чыонг Суан Нам, Ле Мань Линь, Хлыстова Л.М. Кинетические закономерности адсорбции олеата натрия на тальке // Физическая химия поверхностных явлений и адсорбции: труды III науч. конф. Иваново: ИГХТУ, 2012. С. 90.
17. Яковлева А.А., Чыонг Суан Нам. Адсорбция олеата натрия в суспензиях талька // Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности: материалы XIV Всерос. симп. с участием иностр. ученых: Иваново: ИГХТУ, 2010. С. 181.
18. Везенцев А.И., Нгуен Хоай Тьяу, Габрук Н.Г., Соколовски П.В., Шутеева Т.А., Харитоновна М.Н. Сорбенты на основе монтмориллонитовых глин и кофейной шелухи // Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности: материалы XV Всерос. конф. с междунар. участием. Иваново: ИГХТУ, 2013. С. 89.
19. Яковлева А.А. Адсорбция олеата натрия на тальке, обогащенном оксидом цинка // Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности: материалы XVI Всерос. конф. с междунар. участием. Иваново: ИГХТУ, 2014. С. 125.
20. Федоров Н.Ф., Черникова О.В. Получение и свойства бытовых адсорбентов на основе модифицированных глин // Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности: материалы XIII Всерос. симп. с участием иностр. ученых. Иваново: ИГХТУ, 2009. С. 93.
21. Костина М.Н., Алехина М.Б. Цеолиты типа X для разделения воздуха // Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности: материалы XIII Всерос. симп. с участием иностр. ученых. Иваново: ИГХТУ, 2009. С. 100.

Яковлева Ариадна Алексеевна,

доктор технических наук, профессор,
кафедра химии и пищевой технологии им. проф. В.В. Тутуриной,
Иркутский национальный исследовательский технический университет,
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83, Россия,
e-mail: ayakovistu@mail.ru

Ariadna A. Yakovleva,

Dr. Sci. (Technics), Professor,
Chemistry and Food Technology Department named after prof. V.V. Tuturina,
Irkutsk National Research Technical University,
83 Lermontov St., Irkutsk 664074, Russia,
e-mail: ayakovistu@mail.ru

Нгуен Чунг Тхуй,

аспирант,
кафедра химии и пищевой технологии им. проф. В.В. Тутуриной,
Иркутский национальный исследовательский технический университет,
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83, Россия,
e-mail: nguyentrungthuy_irk@mail.ru

Nguyen Chung Thui,

Postgraduate Student,
Chemistry and Food Technology Department named after prof. V.V. Tuturina,
Irkutsk National Research Technical University,
83 Lermontov St., Irkutsk 664074, Russia,
e-mail: nguyentrungthuy_irk@mail.ru