



Влияние температуры обработки и импульсного магнитного поля на адсорбцию клиноптилолитом паров формальдегида

Бельчинская Л.И., Ходосова Н.А., Козлов А.Т.

Воронежская государственная лесотехническая академия, Воронеж

Аннотация

Показано влияние термообработки, импульсного магнитного поля и совместное их воздействие на адсорбцию паров формальдегида, воды и их смеси клиноптилолитом. Установлено значительное повышение адсорбции формальдегида в условиях предварительной термообработки сорбента (в 4,5 раза) и снижение этой величины в 1,6 раза в сравнении с природным сорбентом и в 6,5 раз – при совместном – термическом и воздействии импульсного магнитного поля

Введение

Природные цеолиты являются распространенными природными минералами с рядом достоинств – низкая себестоимость, большие запасы, значительная адсорбционная способность, селективность и прочие. Их использование обусловлено структурными особенностями, самой примечательной из которых является наличие системы пустот и каналов в структуре. Цеолиты характеризуются первичной и вторичной пористостью. Первичная пористость обусловлена специфическим кристаллическим строением частиц цеолита, которая зависит от его природы. Между частицами цеолита находятся материнская и вмещающие породы. Эта система обуславливает вторичную пористость. Радиус микропор – основных адсорбционных пор цеолитов – находится в интервале от 0,5 до 1,5 нм, то есть они соизмеримы с радиусами молекул [1].

Исследование адсорбционных свойств цеолитов показали, что их выгодно отличает высокая селективность к полярным молекулам, а также эффективная поглотительная способность при низких давлениях.

Важнейшим условием повышения эффективности сорбента является правильный подбор условий его активации перед применением. Анализ многочисленных литературных данных свидетельствует о необходимости проведения предварительной обработки сорбентов с целью улучшения их сорбционной емкости [2].

В данной работе исследуются два вида предварительной обработки сорбента – термическая и воздействие импульсного магнитного поля (ИМП) с целью установления их влияния на адсорбцию паров формальдегида.

Эксперимент

Анализируемым образцом является минеральный сорбент клиноптилолит Словацкого месторождения с размером частиц 0,25 мкм. Рентгеноструктурный анализ проведен на дифрактометре ДРОН-2, согласно которому в состав Словацкого цеолита входит 95 % клиноптилолита и 5 % гидрослюды. Структурохимическая формула клиноптилолита $(Na, K)_4CaAl_6Si_{30}O_{72} \cdot x 24 H_2O$.

Адсорбатом для исследований является газообразный формальдегид, который получали при термическом разложении параформальдегида. Параформальдегид представляет собой смесь линейных полимерных молекул формальдегида, на концах которых расположены гидроксигруппы. Параформ применяют в тех случаях, когда присутствие воды нежелательно. Параформальдегид подвергали термическому разложению при температуре 353 К продуктом разложения которого является чистый мономерный формальдегид [3]. Изотермы адсорбции паров формальдегида на цеолите получены гравиметрическим методом. Адсорбция цеолитом паров формальдегида изучалась при температуре 293 К.

Термическое модифицирование клиноптилолита проводилось в интервале температур 393 К - 493 К с шагом в 20 градусов и временем обработки 1 час. Продолжительность обработки установлена в предыдущих исследованиях [4].

Влияние электромагнитных импульсов на сорбционную емкость минерала по парам формальдегида определялось гравиметрическим методом. Образцы сорбента подвергали предварительной термической обработке в сушильном шкафу при постоянной влажности воздуха и температурах 453 К и 493 К. Проводили сравнение адсорбционной способности природного, термообработанного, обработанного в импульсном магнитном поле (ИМП) образцов и при их одновременном воздействии.

Для обработки магнитными импульсами бюкс с сорбентом, определенной массы, помещали внутрь соленоида, на который подавался ток для создания электромагнитного поля. Характеристики электромагнитного излучения: время воздействия импульса – 30 сек, 120 сек; сила магнитного импульса – 0,3 Тл; длительность импульса τ – 10 мкс; период следования импульса, T – 10 мкс; частота подачи импульсов, f – 100 Гц.

Термическое поведение сорбентов изучали, снимая кривые DTG, DTA, TG, на дериватографе Q-1500 D системы “Паулик, Паулик и Эрдеи”. Скорость нагрева, величина навески, степень измельчения пробы одинакова для всех испытаний.

Обсуждение результатов

На основании рассчитанных истинной и кажущейся плотности образца получены адсорбционно-структурные характеристики клиноптилолита, представленные в табл. 1.

Таблица 1. Адсорбционно-структурные характеристики клиноптилолита

Плотность кг/см ³	pH	Пористость, %	Суммарный объем пор, см ³ /г	Средний диаметр пор, нм	S _{уд} по азоту, м ² /г
Насыпная 0,60 Кажущаяся 1,24 Истинная 2,75	6,80	54,92	0,443	16,50	107,50

Известно [5], что проведение термической обработки клиноптилолита способствует десорбции цеолитной воды из пор и каналов. В настоящей работе с помощью дериватографических исследований установлено, что конституционная вода постепенно удаляется из кристаллов в температурном интервале от 363 до 523К, при этом разрушение структуры не происходит. В дегидратированном состоянии в большей степени проявляются сорбционные и каталитические свойства, молекулярно-ситовое действие минералов.

Адсорбция паров формальдегида при 293 К составляет 16,7 мг/г, этим обусловлено проведение термообработки клиноптилолита. В результате определено соотношение доли (в %) адсорбированных паров воды и формальдегида (рис. 1).

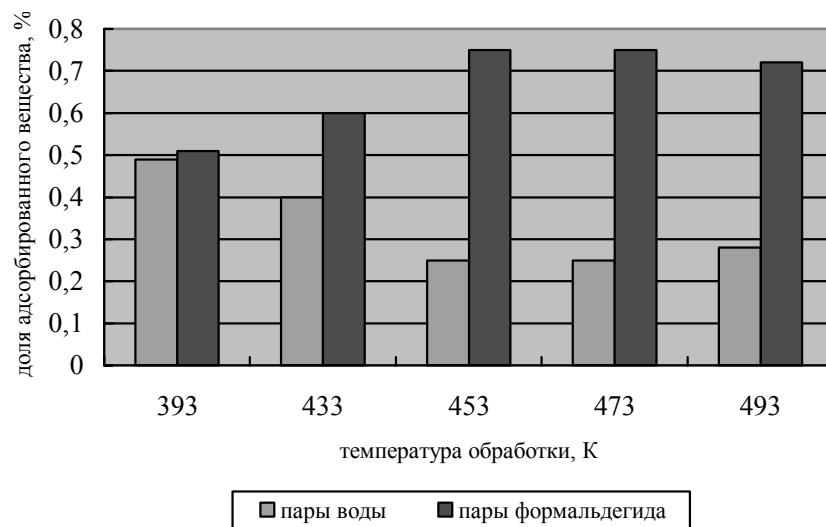


Рис. 1. Соотношение процентного содержания в смеси паров формальдегида и воды при адсорбции на цеолите

При температурах 373 – 393 К вероятно происходит неполная десорбция воды из цеолитных каналов, так как с увеличением температуры предварительной обработки от 433 К до 453 К отмечаем снижение доли поглощаемых паров воды в сравнении с парами формальдегида, в интервале 473 – 493 К процентная доля сорбатов изменяется. Наиболее полная десорбция молекул воды из структуры происходит при 453 К, что подтверждают полученные нами данные ДТА. В освобожденных цеолитных каналах клиноптилолита, размер которых составляет в среднем 0,5 нм, адсорбируются молекулы воды и формальдегида, эффективный диаметр которых 0,265 нм [5] и 0,4 – 0,42 [6] соответственно. Из литературных источников известно [5], что одним из факторов, влияющих на селективность адсорбции органических соединений на природных минералах, является поляризуемость молекул сорбата. Данные рис. 2 подтверждают наличие преимущественной адсорбции формальдегида (2,3 Д) в сравнении с молекулами воды (1,8Д). Оптимальной температурой предварительной обработки составляет 453 К.

Изучена кинетика адсорбции паров воды (из атмосферы), формальдегида и их смеси при температуре предварительной обработки 453 К (рис. 2).

В результате установлено время достижения адсорбционного равновесия для паров воды (60 часов), формальдегида (55 часов) и его смеси с парами воды (55 часов). Сорбционная емкость клиноптилолита зависит от природы сорбата и составляет по парам воды 59 мг/г, формальдегида 15 мг/г, и их смеси 74 мг/г.

Используя данные гравиметрического анализа, построены зависимости $a = f(c)$ для сорбентов, обработанных в исследуемом температурном интервале. При температурах обработки до 473 К изотермы имеют Ленгмюровский характер. Определены максимальная адсорбция и константа адсорбционного равновесия. С увеличением температуры, значение максимальной адсорбции и константы адсорбционного равновесия повышается. В температурном интервале 378 – 453 К a_{\max} возрастает в два раза, константа адсорбционного равновесия приблизительно в 4 раза (табл. 2).

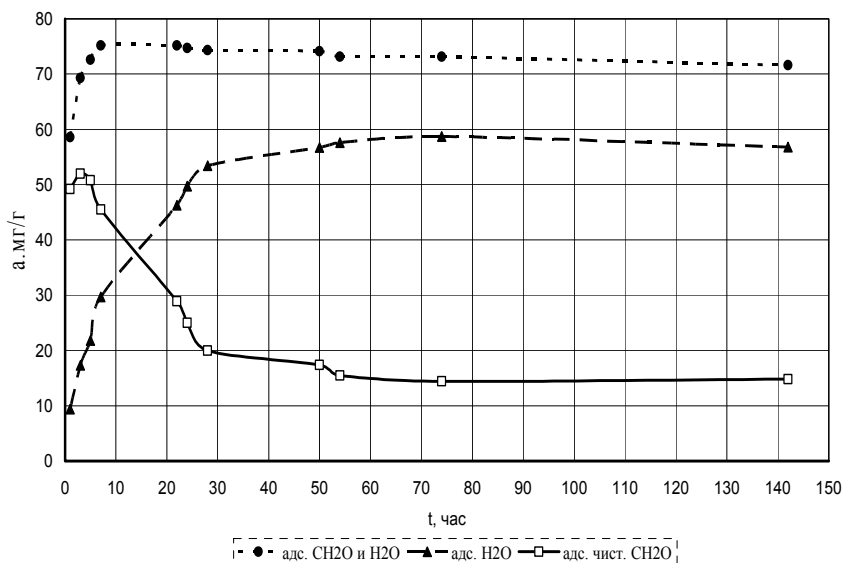


Рис. 2. Кинетика адсорбции формальдегида на термообработанном (453 К) цеолите

Таблица. 2. Влияние предварительной температуры обработки на величину адсорбционных характеристик цеолитов

T, К	a_{\max} , мг/г	k
378	34,48	3,4
393	44,44	3,81
433	56,49	6,55
453	72,46	14,68

Рассчитана энергия активации при $p = \text{const}$. Анализируя полученные значения, отмечаем тенденцию к снижению величины E_a с ростом температуры обработки. При температуре 453 К значение энергии активации возрастает в связи с энергетическими затруднениями процесса адсорбции.

Проведены дериватографические исследования клиноптилолита, сняты кривые ДТА, DTG, TG. Методом ДТА исследовали: природный сорбент, образец после проведения термообработки, а также после проведения термообработки и сорбции паров воды или паров формальдегида. Дегидратация цеолита под действием температуры происходит постепенно, а не при строго фиксированном значении. На дериватографической кривой клиноптилолита предварительно термообработанного при 453 К не обнаружено эндоэффекта, то есть при этой температуре физически связанная вода полностью удаляется. На остальных дериватограммах имеется один эндотермический эффект. Потеря массы при эндоэффекте в природном образце и в образце, термообработанном при 453 К одинакова и составляет 4 % от массы образца. Потеря массы при TG анализе для образца после адсорбции формальдегида увеличилась до 7 %. Общая потеря массы составляет от 6,18 % для предварительно термообработанного сорбента до 13,8 %, для образца, который после обработки адсорбировал смесь паров воды и формальдегида. Наиболее отчетливый эндоэффект получен для образца, сорбировавшего формальдегид.

Наряду с термической обработкой цеолит подвергали воздействию импульсного магнитного поля. На поверхности сорбента содержатся полярные функциональные группы, а сорбаты обладают собственными электрическим и магнитными параметрами. В литературных источниках [7,8] констатируется наличие влияния поля, как правило, без вскрытия причин этого явления. В работе [9] приводятся данные о возрастании равновесной емкости активных углей при сорбции паров органических растворителей (спирт, бензол) в области низких концентраций. В данной работе влияние ИМП осложняет процесс адсорбции (рис. 3), по-видимому, способствуя снижению количества адсорбционных центров.

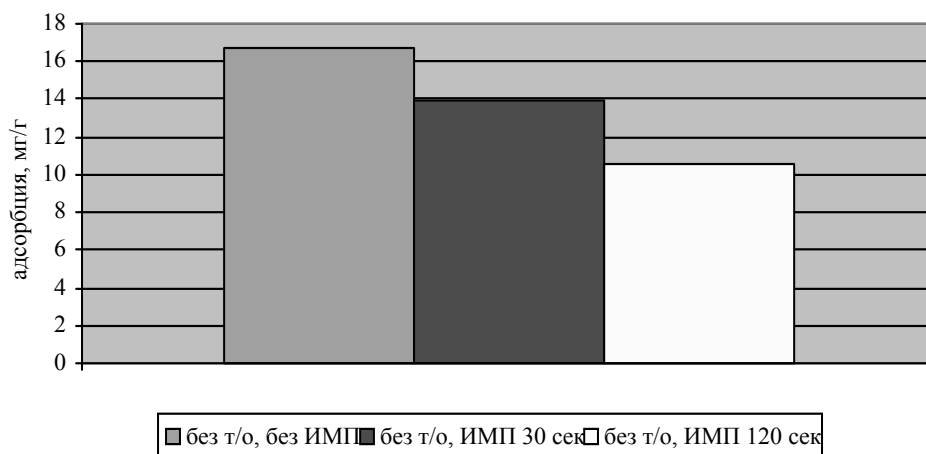


Рис. 3. Зависимость адсорбционной емкости природного клиноптилолита по парам формальдегида от времени обработки ИМП

Наложение импульсного поля в течение 30 сек снижает адсорбцию формальдегида на 3 мг/г

(17,6 %)С увеличением продолжительности контакта импульсного магнитного поля с цеолитом адсорбционная способность последнего снижается, составляя 6 мг/г (35 %).

Анализ данных после сорбции формальдегида предварительно термически обработанных сорбентов и с наложением влияния двух обработок – термической и импульсным магнитным полем представлен на рис.4.

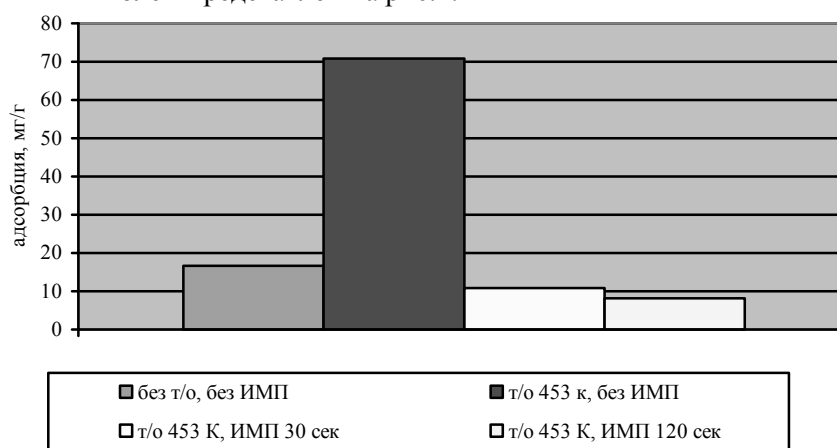


Рис. 4. Изменение сорбционной емкости предварительно обработанного при 453 К клиноптилолита по парам формальдегида под действием ИМП

Согласно данным, полученным на основе анализа представленной диаграммы (рис.4), проведение предварительной термической обработки способствует повышению адсорбционной емкости клиноптилолита в 4,5 раза. При обработке ИМП наблюдается обратный эффект – снижение адсорбции в 1,6 раза в сравнении с природным сорбентом и в 6,5 раз – при совместной термической и ИМП обработках. Эффект становится выраженнее при увеличении продолжительности обработки магнитными импульсами. Возможно причиной такого поведения явилось частичное разрушение структуры, что ведет к уменьшению количества активных центров и, как следствие, снижению адсорбционной емкости клиноптилолита. При воздействии магнитных импульсов происходит ориентация диполей функциональных групп таким образом, что их новое положение неблагоприятно влияет на адсорбцию и активность адсорбционных центров снижается. Отрицательное влияние импульсного магнитного поля на адсорбцию паров формальдегида

клиноптилолитом, вероятно обусловлено разупорядоченностью структуры сорбентов под воздействием магнитных импульсов. Необходимо определенное время для релаксации структуры цеолита. В данной работе способность сорбента к поглощению определялась непосредственно после обработки сорбента в импульсном магнитном поле. Поэтому, в дальнейших работах будет изучено адсорбционное поведение сорбентов с учетом времени релаксации.

Заключение

1. Влияние термической обработки клиноптилолита анализировали с учетом дериватографических исследований (DTA, DTG, TG) на основании которых подтверждено предположение об оптимальной температуре предварительной обработки цеолита, равной 453 К.

2. На основании полученных изотерм адсорбции паров формальдегида на клиноптилолите, имеющих Ленгмюровский характер, определена максимальная емкость сорбента и константа адсорбционного равновесия, повышающиеся с ростом температуры обработки.

3. Установлено снижение адсорбционной емкости клиноптилолита по парам формальдегида после воздействия импульсного магнитного поля. С увеличением продолжительности воздействия этот эффект усиливается.

Список литературы

1. Цицишвили Г.В. Природные цеолиты. / Цицишвили Г.В, Андроникашвили Т.Г, Киров Г.Н, Филизова Л.Д. – М.: Химия, 1985. – 224 с.
2. Арипов Э. Я. Природные минеральные сорбенты, их активирование и модифицирование / Э. А. Арипов.- Ташкент: ФАН. 1970. – 332 с.
3. Уокер Дж.Ф. Формальдегид – М.:Ф Гос. научно-техн. изд. химической литературы. 1957. – 608 с.
4. Бельчинская Л.И. Природозащитная технология обезвреживания и утилизация отходов мебельных производств. Воронеж.: Воронеж. гос. лесотехн. акад., 2002. – 210 с.
5. Челищев Н.Ф. Цеолиты – новый тип минерального сырья. / Челищев Н.Ф., Беренштейн Б.Г., Володин В.Ф. – М.: Недра, 1987. – 176 с.
6. Огородников С.К. Формальдегид. – Л.: Химия 1984. – 280 с., илл
7. Татур Т.А. Основы теории электромагнитного поля. – М.: Высш. шк., 1989. – 271 с.
8. Постников В.В. Фазовые и структурные превращения в диамагнитных материалах после воздействия слабых магнитных полей / автореф. на соиск. ст. док. техн. наук.
9. Ченцов М.С. Исследование влияния электрофизических воздействий на сорбционно-десорбционные процессы в газовой фазе / автореф. на соиск. ст. канд. техн. наук, Санкт-Петербург, 2002