

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ / PHYSICAL CHEMISTRY

DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2023.128.14>

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ РЕГЕНЕРАЦИИ УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ ПОСЛЕ АДСОРБЦИИ ТРИМЕТИЛАМИНА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Научная статья

Кондратьева Ю.В.^{1,*}, Иванова Л.А.², Михайлова Е.С.³, Васильева И.В.⁴¹ORCID : 0000-0003-1075-5012;²ORCID : 0000-0002-4103-8780;¹Новосибирский государственный педагогический университет, Новосибирск, Российская Федерация^{2,3}Кемеровский государственный университет, Кемерово, Российская Федерация⁴Новосибирский государственный аграрный университет, Новосибирск, Российская Федерация

* Корреспондирующий автор (sol.j[at]mail.ru)

Аннотация

Показана принципиальная возможность термической и химической регенерации отработанных активных углей после очистки сточных вод от триметиламина. Выявлено, что адсорбция триметиламина в основном протекает по объемному механизму заполнения микропор. Сравнительно высокую адсорбционную активность показали образцы СКД-515 при незначительной пористости, что, вероятно, связано с влиянием поверхностных функциональных групп. Поэтому для извлечения триметиламина необходимо провести десорбцию, которая ослабит специфическое взаимодействие с поверхностными функциональными группами и освободит от адсорбата микропорное пространство активных углей. Химические и термические методы регенерации учитывают оба фактора. Методом дериватографических исследований определены особенности и температурный интервал термической регенерации отработанных активных углей различной природы. Химическая регенерация осуществляли в равновесных условиях раствором серной кислоты и гидроксида натрия. Показана эффективность химической регенерации. Для практических целей рекомендовано проводить не более пяти циклов адсорбция – химическая десорбция.

Ключевые слова: активный уголь, водные растворы триметиламина, регенерация.

THE DEVELOPMENT OF TECHNOLOGY FOR REGENERATION OF CARBON SORBENTS AFTER ADSORPTION OF TRIMETHYLAMINE FROM AQUEOUS SOLUTIONS

Research article

Kondratieva Y.V.^{1,*}, Ivanova L.A.², Mikhailova Y.S.³, Vasileva I.V.⁴¹ORCID : 0000-0003-1075-5012;²ORCID : 0000-0002-4103-8780;¹Novosibirsk State Pedagogical University, Novosibirsk, Russian Federation^{2,3}Kemerovo State University, Kemerovo, Russian Federation⁴Novosibirsk State Agrarian University, Novosibirsk, Russian Federation

* Corresponding author (sol.j[at]mail.ru)

Abstract

The basic possibility of thermal and chemical regeneration of exhausted active coals after wastewater treatment from trimethylamine was shown. It was revealed that the adsorption of trimethylamine mainly proceeds by the volumetric mechanism of micropore filling. Comparatively high adsorption activity was shown by SKD-515 samples with insignificant porosity, which is probably due to the influence of surface functional groups. Therefore, in order to extract trimethylamine, it is necessary to perform desorption, which will weaken the specific interaction with surface functional groups and release the adsorbate from the micropore space of active coals. Chemical and thermal methods of regeneration take both factors into account. Specific features and temperature interval of thermal regeneration of waste active coals of different nature are determined by the method of derivatographic studies. Chemical regeneration was carried out under equilibrium conditions with sulfuric acid and sodium hydroxide solution. The efficiency of chemical regeneration is shown. For practical purposes, it is recommended to carry out not more than five cycles of adsorption – chemical desorption.

Keywords: active carbon, aqueous solutions of trimethylamine, regeneration.

Введение

Триметиламин (ТМА) широко используется в различных производствах: синтез холина, гидроксида тетраметиламмония, инсектицидов, гербицидов, лекарственных средств, ионообменных смол. Данные производства сопровождаются большими объемами сточных вод, содержащих ТМА. Известно, что триметиламин обладает токсичными свойствами, поэтому вопрос очистки сточных вод представляет большой интерес [1], [2].

Наиболее перспективным направлением в создании эффективной технологии очистки сточных вод является адсорбционная очистка. В качестве адсорбентов в большинстве случаев предлагается использовать активные угли (АУ) [3], [4].

Эффективность и экономичность адсорбционных технологий определяется возможностью многократного использования углеродных сорбентов. В связи с этим разработка технологии регенерации сорбентов после их использования для очистки сточных вод является актуальной задачей производства.

Основными способами регенерации активных углей является термическое и реагентное воздействие [5], [6].

В данной работе исследована регенерация активных углей после адсорбции триметиламина как термическим, так и реагентными методами [7], [8]. Объектами исследования являлись образцы исходного промышленного активного угля АГ-5 и СКД-515, которые отличаются природой исходного сырья и способом их получения и образцы данных углей после адсорбции диметиламина из производственных сточных вод АГ-5_{ТМА} и СКД-515_{ТМА}.

С целью выбора наиболее эффективного способа регенерации был изучен механизм адсорбционного взаимодействия.

Экспериментальная часть

Процесс адсорбции активными углями изучали в статических условиях следующим образом: постоянную навеску каждого образца углеродного сорбента загружали в раствор диметиламина переменной концентрации. В связи с наличием в углях макро-, мезо-, микро- и супермикропор продолжительность установления адсорбционного равновесия была определена в отдельной серии опытов. Для всех образцов углеродных сорбентов общая продолжительность контакта с раствором составляет 24 часа, причем время непрерывного встряхивания составляет 6 часов. Затем навески образцов отфильтровывали. Адсорбция изучалась при 20°C на модельных растворах, концентрация адсорбируемого вещества в которых составляла 0,05-7,0 ммоль/дм³; соотношение навеска адсорбента (г): объем исследуемого раствора (см³) – 1:100. Определение концентрации проводилось по собственному поглощению растворов диметиламина при длине волны 220 нм на приборе СФ-46 методом абсолютной калибровки. Калибровочный график линеен в диапазоне оптической плотности 0-0,90. Величина избыточной адсорбции Гиббса рассчитывалась по формуле:

$$\Gamma = [(c - c_p)V]/m$$

где Γ – избыточная адсорбция Гиббса, ммоль/г; c – исходная концентрация диметиламина, ммоль/дм³; c_p – равновесная концентрация диметиламина, ммоль/дм³; V – объем исследуемого раствора, дм³; m – масса навески адсорбента, г. Полученные изотермы адсорбции представлены на рис.1.

Характеристики пористой структуры адсорбентов исследовались по адсорбции азота на установке ASAP 2400 фирмы «Micromeritics». Измерения проводились по стандартной программе прибора. Параметры пористой структуры представлены в табл. 1

Потенциометрическое титрование по Бёму проводилось для количественного определения кислородсодержащих поверхностных функциональных групп (КФГ). Для этого навеска абсолютно сухого АУ 1г заливается 15 см³ основания (NaOH, NaHCO₃ или Na₂CO₃) с молярной концентрацией эквивалента 0,1000 моль/дм³ и выдерживается при периодическом перемешивании в течение 24 часов. Затем отбирается аликвота 5см³ и титруется раствором соляной кислоты с концентрацией 0,1000 моль/дм³. Кривые потенциометрического титрования регистрировались на потенциометре марки И – 130 в качестве индикаторного был взят стеклянный электрод, а электродом сравнения был хлоридсеребряный. Количество основания, пошедшего на нейтрализацию КФГ, рассчитывалось по формуле:

$$n = \frac{(V - V_{хол})C_{HCl}V_{осн}}{mV_{ал}}$$

где n – количество эквивалентов основания, затраченного на нейтрализацию поверхностных групп угля, ммоль/г; V и $V_{хол}$ – эквивалентный объем HCl, затраченный соответственно на титрование основания после и до нейтрализации поверхностных групп, см³; $V_{осн}$ – объем основания, взятый на нейтрализацию, см³; $V_{ал}$ – объем основания, взятого на титрование, см³; C_{HCl} – молярная концентрация соляной кислоты, моль/дм³; m – навеска угля, г.

Возможность использования термической регенерации определяли термогравиметрическим методом.

Исследуемые образцы анализировали на дериватографе системы F. Paulik, J. Paulik, I. Erdey при следующих условиях:

- масса навесок 100-300 мг;
- скорость нагревания образцов 2,5 °С/мин;
- чувствительность кривой дифференциального термического анализа (ДТА) 1/1 от максимальной чувствительности.

Установка работала автоматически, кривые, характеризующие наблюдаемые изменения, записывались на светочувствительной бумаге, закрепленной на фоторегистрационном барабане. Тигель с исследуемым образцом АУ нагревали в печи дериватографа, температура которой равномерно увеличивалась во времени.

Дериватограф позволял одновременно определять изменение веса образца активного угля (ТГ), скорость изменения веса (ДТГ), изменение теплосодержания (ДТА) и изменение температуры (Т).

Химическую регенерацию проводили раствором серной кислоты, так как молекула триметиламина содержит аминную группу, как и другие замещенные амины, обладает основными свойствами – реагирует с кислотами с образованием солей триметиламмония (СН₃)₃NH⁺. Регенерацию осуществляли в динамических условиях с концентрацией 1 моль/дм³ (концентрация кислоты была подобрана предварительными исследованиями). В качестве сорбентов использованы образцы активных углей: АГ-5_{дМА}, СКД-515_{дМА}.

Результаты проведенных исследований и их обсуждение

Изотермы избыточной адсорбции Гиббса в интервале концентраций 0,1-0,4 г/дм³ соответствуют изотермам L₄-типу по классификации Гильса (рис.1). Из рисунка видно, что наибольшей сорбционной активностью по отношению к ТМА в интервале концентраций 0,001-0,5 г/дм³ обладает промышленный активный уголь марки СКД-515. Для выяснения

особенностей механизма адсорбции поверхность угля была исследована методом порометрии и потенциометрического титрования.

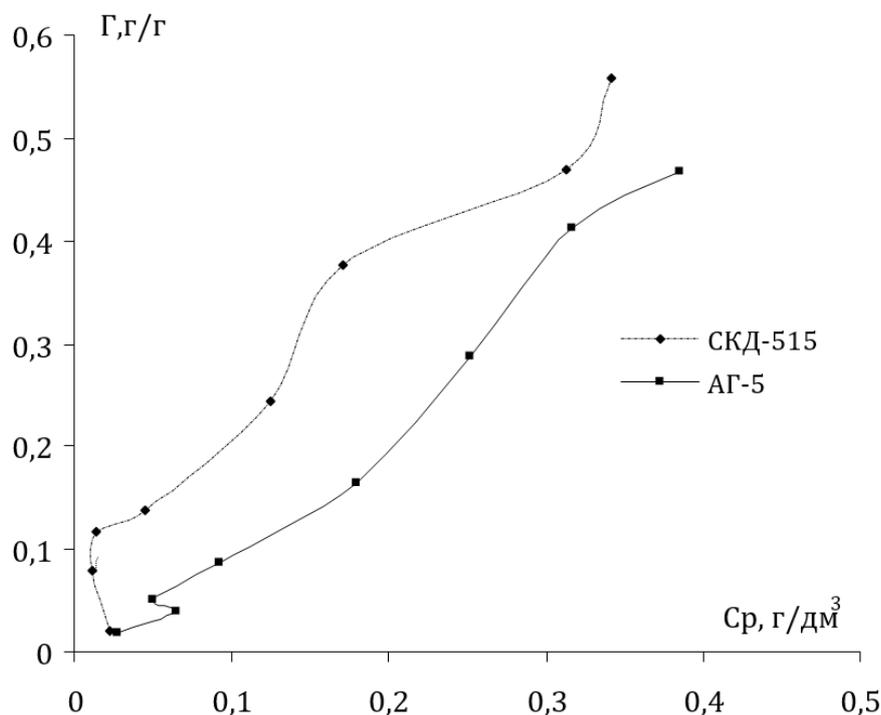


Рисунок 1 - Изотермы адсорбции триметиламина активным углем

DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2023.128.14.1>

Результаты порометрического исследования поверхности активных углей приведены в табл.1.

Таблица 1 - Параметры пористой структуры

DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2023.128.14.2>

Образец	$S_{БЭТ}, м^2/г$	$S_{микро}, м^2/г$	$V_s, см^3/г$	$V_{микро}, см^3/г$	$V_{мезо}, см^3/г$
АГ-5	925	554	0,6	0,47	0,13
СКД-515	791	404	0,561	0,359	0,202

Наибольшие значения общей удельной поверхности и поверхности микропор ($S_{БЭТ}, м^2/г$, $S_{микро}, м^2/г$), а также объем микропор ($V_{микро}, см^3/г$) показал образец АГ-5. Необходимо также отметить, что уголь СКД-515 характеризуется большим объемом микропор.

Концентрация КФГ рассчитывалась, исходя из предположения, что карбоксильные группы нейтрализуются $NaHCO_3$, раствор Na_2CO_3 взаимодействует с карбоксильными и лактонными группами, а при взаимодействии с $NaOH$ нейтрализуются все КФГ кислого характера (карбоксильные, лактонные и фенольного типа).

Карбонильные группы предполагалось определить по реакции оксимирования, но данная методика не может быть использована, так как протеканию реакции мешает присутствие железа, на котором гидроксилламин каталитически разлагается, что даёт завышенные результаты.

Пересчёт КФГ вёлся по формуле:

$$w_{КФГ} = \frac{nM_{экв}}{10} K$$

где w – массовая доля кислорода фенольных, лактонных или карбоксильных групп, %; n – количество фенольных, лактонных или карбоксильных групп, в ммоль/г; $M_{экв}$ – молярная масса эквивалента кислорода соответствующей КФГ (15,99 г/моль для фенольной группы и 31,98 г/моль для карбоксильной и лактонной групп); K – доля органической части АУ.

Таблица 2 - Данные потенциометрического титрования

DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2023.128.14.3>

Образец	$n_{кфг}$ МОЛЬ-ЭКВ/Г
---------	----------------------

	-ОН _{Фенол}	-COOH	-COO-	>C=O
АГ-5	0,03	0,03	0,161	2,05
СКД-515	0,181	0,03	0,16	2,08

По данным потенциометрического титрования на поверхности исходных углей были выявлены в одинаковом количестве –COOH, >C=O и –COO- группы, но образец АГ-5 характеризуется наименьшим количеством групп –ОН.

Таким образом, адсорбция ТМА в основном протекает по объемному механизму заполнения микропор. Сравнительно высокую адсорбционную активность СКД-515 при незначительной пористости можно объяснить влиянием поверхностных функциональных групп. Вероятно на процесс извлечения триметиламина образцами СКД-515 сказывается значительное содержание поверхностных функциональных групп фенольного типа -ОН, которые по свойствам являются кислотными. Поэтому для извлечения триметиламина необходимо провести десорбцию, которая ослабит специфическое взаимодействие с поверхностными функциональными группами и освободит от адсорбата микропорное пространство активных углей. Химические и термические методы регенерации учитывают оба фактора.

На основании проведенных исследований адсорбции изучена возможность эффективности регенерации активных углей СКД-515 и АГ-5.

Возможность термической регенерации исследовали дериватографическим методом [9], [10]. Данные исследования показывают (рис.2), что для всех представленных образцов наблюдается три экстремума потери массы. Для образцов активных углей первый экстремум потери массы значительно больше, чем второй и третий. Дериватограмма образца СКД-515_{ТМА}, отличается тем, что второй экстремум потери массы меньше, чем у АГ-5_{ТМА}. Это коррелирует с данными порометрии, образцы активного угля АГ-5 характеризуются сравнительно большими значениями суммарной поверхности БЭТ и микропор (табл.1). Дериватограммы показывают, что для всех образцов активных углей наблюдается первичный эндоэффект с T_{max} 80-100°C. В этом же температурном интервале термогравиметрические (ТГ) кривые показывают убыль массы образцов, обусловленную десорбцией воды и газов из пор адсорбентов [3].

Для представленных образцов в интервале температур 70°C происходит переструктуризация поверхности активного угля, так как на кривой ДТГ потери массы не наблюдается, а на кривой ДТА выявлен экзоэффект. Полная десорбция ДМА на представленных образцах происходит при температуре свыше 200°C. Необходимо отметить наличие эндоэффекта без убыли массы при температуре 140-160°C, скорее всего происходит перестройка сольватных оболочек триметиламина.

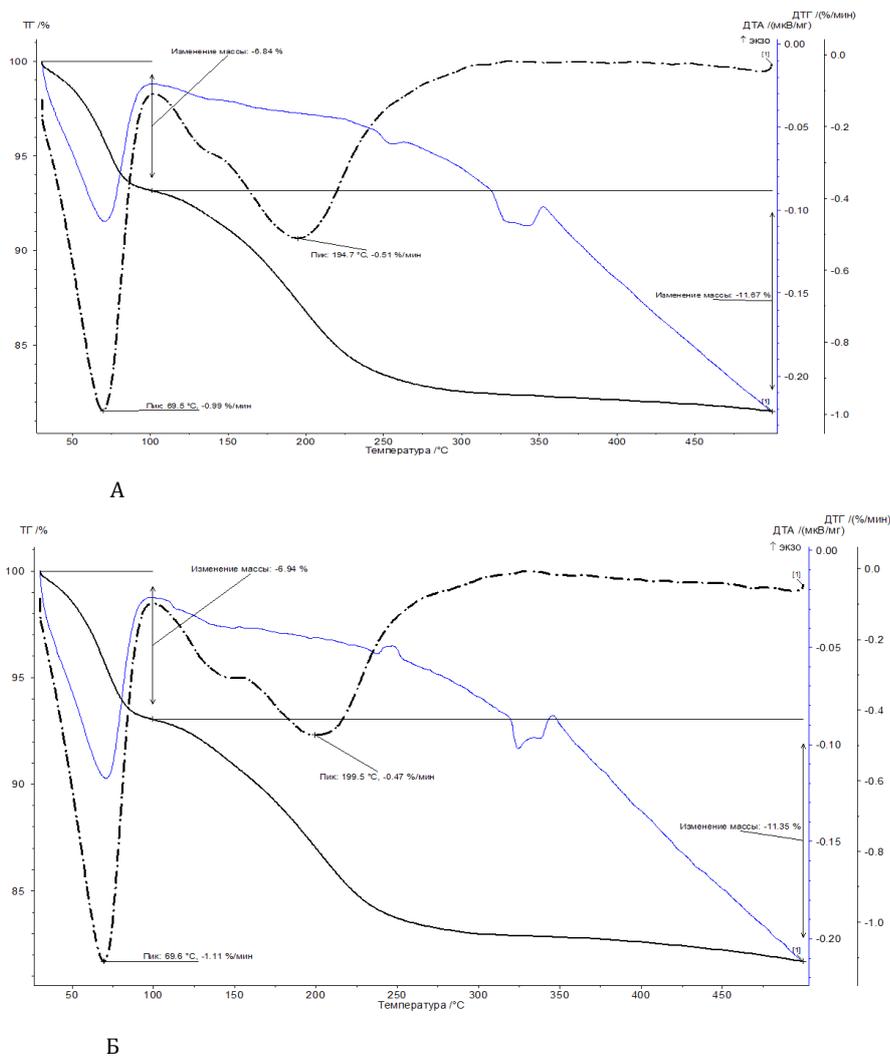


Рисунок 2 - Дериватограммы активных углей после адсорбции триметиламина:
а - СКД-515; б - АГ-5

DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2023.128.14.4>

Таким образом, проведенные исследования показывают принципиальную возможность температурной регенерации образцов. Отработанный уголь для полной десорбции ТМА необходимо нагреть до температуры свыше 200°C. Практическое применение термического метода регенерации осложняется высокотоксичными свойствами ТМА, а также высокой летучестью ТМА при высоких температурах. Для технического решения данного вопроса может быть использовано стандартное отечественное оборудование.

Химическую регенерацию отработанных активных углей осуществляли в равновесных условиях раствором серной кислоты с концентрацией 1 моль/дм³

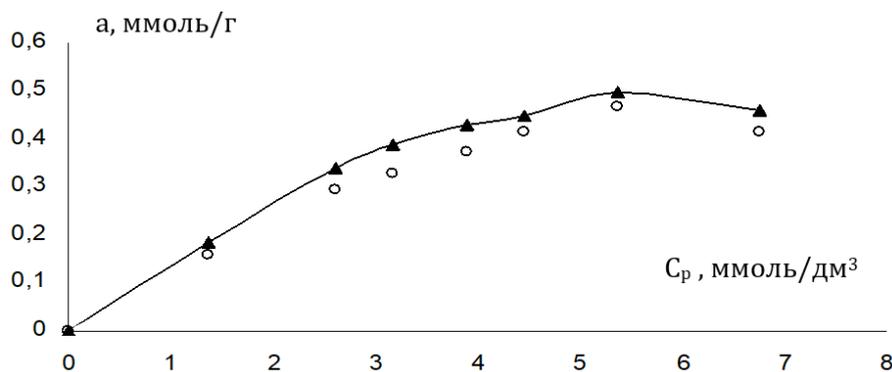


Рисунок 3 - Изотерма адсорбции ТМА из водных растворов активными углями:

● - СКД-515; ○ - СКД-515_{регенер}

DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2023.128.14.5>

Примечание: 5 циклов регенерации

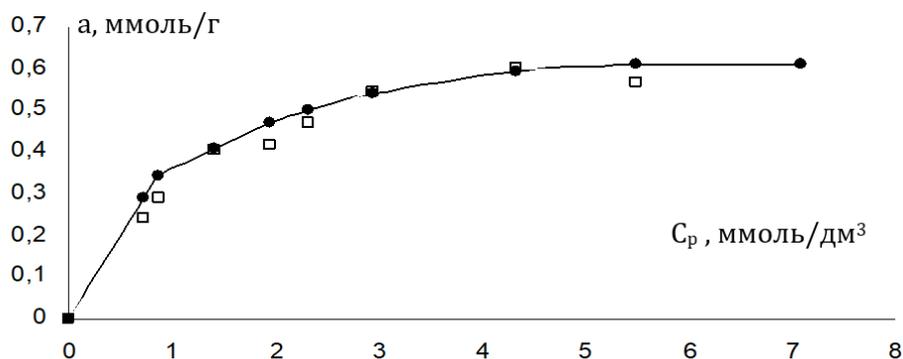


Рисунок 4 - Изотерма адсорбции ТМА из водных растворов активными углями:

● - АГ-5; ○ - АГ-5_{регенер}

DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2023.128.14.7>

Примечание: 5 циклов регенерации

Для активных углей СКД-515 и АГ-5 в лабораторных условиях осуществлено многократное повторение циклов сорбция – химическая десорбция. Незначительные отклонения (в пределах 20% для активного угля АГ-5 и 25% для образца СКД-515) изотерм адсорбции исходными образцами и прошедшими 5 циклов химической регенерации (рис. 3,4) свидетельствует о практически полном восстановлении адсорбционных свойств АУ после регенерации. После десяти циклов адсорбция – десорбция адсорбционная активность снизилась на 72% для АГ-5 и на 81% для образца СКД-515, что свидетельствует о нецелесообразности использования данного способа регенерации при большем количестве циклов.

Заключение

В результате проведенного исследования выявлен основной механизм адсорбционного взаимодействия триметиламина с поверхностью активных углей АГ-5 и СКД-515. Установлены структура и химическое состояние поверхности представленных образцов.

Сравнительный анализ методов регенерации позволяет рекомендовать химическую регенерацию для отработанных в процессе извлечения диметиламина активных углей АГ-5 и СКД-515 с использованием серной кислоты при пятикратном повторении циклов.

Проведенная работа показала принципиальную возможность эффективной регенерации отработанных сорбентов, что позволит многократно использовать сорбент и увеличить экономичность технологии адсорбционной очистки сточных вод от триметиламина.

Финансирование

Исследование выполнено в рамках комплексной научно-технической программы полного инновационного цикла «Разработка и внедрение комплекса технологий в областях разведки и добычи полезных ископаемых, обеспечения промышленной безопасности, биоремедиации, создания новых продуктов глубокой переработки из угольного сырья при последовательном снижении экологической нагрузки на окружающую среду и рисков для жизни населения», утвержденной Распоряжением Правительства Российской Федерации от 11.05.2022 г. №1144-р.

Конфликт интересов

Не указан.

Рецензия

Ефимова И.Г., Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Российская Федерация
DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2023.128.14.7>

Funding

The research is carried out within the frameworks of the complex scientific and technical program of the complete innovative cycle "Development and introduction of a complex of technologies in the fields of exploration and extraction of minerals, ensuring of industrial safety, bioremediation, creation of new products of deep processing from coal raw materials at consistent decrease in ecological load on environment and risks for life of population", approved by the Order of the Government of the Russian Federation from 11.05.2022 №1144-r.

Conflict of Interest

None declared.

Review

Yefimova I.G., Kazan (Volga Region) Federal University, Kazan, Russian Federation
DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2023.128.14.7>

Список литературы / References

1. Якушкин М.И. Справочник нефтехимика / М.И. Якушкин, В.И. Котов; под ред. С.К. Огородникова. — Л., 1998. — Т. 2. — с. 295-297.
2. Гордон А. Спутник химика / А. Гордон, Р. Форд; пер. Е.Л. Розенберга, С.И. Коппель. — Москва: Мир, 1996. — 544 с.
3. Фенелонов В.Б. Пористый углерод / В.Б. Фенелонов. — Новосибирск: Институт катализа, 1995. — 518 с.
4. Минакова Т.С. Адсорбционные процессы на поверхности твердых тел / Т.С. Минакова. — Томск: Изд-во Томск. ун-та, 2007. — 284 с.
5. Соловьева Ю.В. Адсорбционное извлечение диметилформамида из водных растворов / Ю.В. Соловьева, Т.А. Краснова, Н.В. Соловьев и др. // Вестник Российского университета дружбы народов. Серия: Инженерные исследования. — 2014. — 4. — с. 17-25.
6. Corwin C.J. Adsorption and desorption of trace organic contaminants from granular activated carbon adsorbents after intermittent loading and throughout backwash cycles / C.J. Corwin, S. Summers // Water research. — 2011. — 2. — p. 417-426.
7. Hu Z. Novel activation process for preparing highly microporous and mesoporous activated carbons / Z. Hu, M.P. Srinivasan, Y. Ni // Carbon. — 2001. — Vol. 39. — 6. — p. 877-886
8. Hayashi J. Preparation of activated carbon from lignin by chemical activation / J. Hayashi, A. Kazehaya, K. Muroyama et al. // Carbon. — 2000. — Vol. 38. — 13. — p. 1873-1878.
9. Тимошук И.В. Технология регенерации активных углей после адсорбции органических контаинатов / И.В. Тимошук, А.К. Горелкина, Н.С. Голубева и др. // Международный научно-исследовательский журнал. — 2021. — 9. — с. 132-134.
10. Беляева О.В. Влияние условий термической обработки гранулированных активных углей на их свойства / О.В. Беляева, Т.А. Краснова, О.С. Гладкова // Химия твердого топлива. — 2015. — 3. — с. 68.
11. Толмачев А. Температурная зависимость адсорбции на микропористых адсорбентах / А. Толмачев, Т.А. Кузнецова, Н.Г. Крюченкова и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. — 2017. — Т. 53. — 5. — с. 465-471.

Список литературы на английском языке / References in English

1. Jakushkin M.I. Spravochnik neftehimika [Handbook of Petrochemicals] / M.I. Jakushkin, V.I. Kotov; ed. by S.K. Ogorodnikova. — L., 1998. — Vol. 2. — p. 295-297. [in Russian]
2. Gordon A. Sputnik himika [The Chemist's Companion] / A. Gordon, R. Ford; transl. by E.L. Rozenberga, S.I. Koppel'. — Moskva: Mir, 1996. — 544 p. [in Russian]
3. Fenelonov V.B. Poristyj uglerod [Porous carbon] / V.B. Fenelonov. — Novosibirsk: Institute of Catalysis, 1995. — 518 p. [in Russian]
4. Minakova T.S. Adsorbcionnye processy na poverhnosti tverdyh tel [Adsorption of with the surface of solid state] / T.S. Minakova. — Tomsk: Publishing House of Tomsk University, 2007. — 284 p. [in Russian]
5. Solov'eva Ju.V. Adsorbcionnoe izvlechenie dimetilformamida iz vodnyh rastvorov [Adsorption of interaction of dimetilformamid from aqueous solutions] / Ju.V. Solov'eva, T.A. Krasnova, N.V. Solov'ev et al. // Vestnik Rossijskogo universiteta druzhby narodov. Serija: Inzhenernye issledovanija [Vestnik of the peoples friendship University of Russia Series: Engineering research]. — 2014. — 4. — p. 17-25. [in Russian]
6. Corwin C.J. Adsorption and desorption of trace organic contaminants from granular actiated carbon adsorbents after intermittent loading and throughout backwash cycles / C.J. Corwin, S. Summers // Water research. — 2011. — 2. — p. 417-426.
7. Hu Z. Novel activation process for preparing highly microporous and mesoporous activated carbons / Z. Hu, M.P. Srinivasan, Y. Ni // Carbon. — 2001. — Vol. 39. — 6. — p. 877-886
8. Hayashi J. Preparation of activated carbon from lignin by chemical activation / J. Hayashi, A. Kazehaya, K. Muroyama et al. // Carbon. — 2000. — Vol. 38. — 13. — p. 1873-1878.
9. Timoshhuk I.V. Tehnologija regeneracii aktivnyh uglej posle adsorbicii organicheskikh kontainatov [Technjology for the regeneration of actie coals after the adsorption of organic contaminats] / I.V. Timoshhuk, A.K. Gorelkina, N.S. Golubeva et al. // Mezhdunarodnyj nauchno-issledovatel'skij zhurnal [International Research Journal]. — 2021. — 9. — p. 132-134. [in Russian]
10. Beljaeva O.V. Vlijanie uslovij termicheskoj obrabotki granulirovannyh aktivnyh uglej na ih svojstva [Effect of the thermal treatment conditions of granulated carbons on their properties] / O.V. Beljaeva, T.A. Krasnova, O.S. Gladkova // Himija tverdogo topliva [Solid Fuel Chemistry]. — 2015. — 3. — p. 68. [in Russian]
11. Tolmachev A. Temperaturnaja zavisimost' adsorbicii na mikroporistyh adsorbentah [Temperature dependence of adsorption on microporous adsorbents] / A. Tolmachev, T.A. Kuznecova, N.G. Krjuchenkova et al. // Fizikohimija poverhnosti i zashhita materialov [Protections of materials and physical chemistry of surfaces]. — 2017. — Vol. 53. — 5. — p. 465-471. [in Russian]