

АДСОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ДИМЕТИЛФОРМАМИДА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Ю.В. Соловьёва, Т.А. Краснова,
Н.В. Соловьёв, М.П. Кирсанов

Кемеровский технологический институт
пищевой промышленности
б-р Строителей, 47, Кемерово, Россия, 650060

Проведено комплексное исследование адсорбции диметилформаида из водных растворов активными углями. Определены основные адсорбционные параметры, необходимые для инженерного расчета адсорбционной колонны.

Ключевые слова: адсорбция, активный уголь, диметилформамид.

Диметилформамид (ДМФА) широко используется на предприятиях органического синтеза как растворитель, например, при формировании полиакрилонитрильного волокна (нитрона, орлона), при выделении ацетиленов из газовых смесей, для растворения красителей при крашении кожи, бумаги, древесины, вискозного волокна и др. Данные производства сопровождаются образованием стоков, содержащих диметилформамид.

Следует отметить, что диметилформамид — это канцерогенный, высокотоксичный и наиболее трудноудаляемый компонент токсичных сбросов некоторых химических производств.

Наиболее перспективными методами очистки сточных вод с низким содержанием органических веществ являются сорбционные методы. Активные угли в силу развитой пористой структуры и особенностей химического состояния поверхности занимают ведущее место среди адсорбентов [1]. В промышленности процесс адсорбции проводится в динамических условиях.

Целью настоящей работы является разработка технологии адсорбционного извлечения диметилформаида из водных растворов.

Объектом исследования являлись водные растворы ДМФА и отечественные промышленные активные угли (АУ) марок АГ-ОВ-1, СКД-515 и АГ-5 (АО «Сорбент» г. Пермь), которые отличаются сырьем, способом получения и свойствами.

Для создания адсорбционной технологии необходимо провести исследования равновесия, кинетики и динамики адсорбции диметилформаида из водных растворов.

Адсорбционный процесс изучали равновесным методом в течение 24 час., при этом 6 час. растворы равномерно встряхивали. Адсорбат представлял собой водные растворы диметилформаида, где концентрация составляла 0,0025—0,25 моль/дм³.

Методика проведения кинетических измерений заключается в следующем: образцы сорбента массой 1 г помещали в колбы, в которые добавляли по 100 см³

исследуемого раствора адсорбата, кинетические исследования проводили во временном интервале от 2 до 150 мин.

Для исследования динамики адсорбции использовали лабораторную колонку с параметрами $H = 7$ см, $d = 1,5$ см. Исходная концентрация диметилформамида составляла $1,5 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³, что соответствует содержанию в сточных водах производства диметилформамида. Раствор адсорбата пропускали через неподвижный слой адсорбента с постоянной скоростью в течение 120 мин., концентрацию диметилформамида определяли через каждые 5 мин. Скорость пропускания раствора через неподвижный слой адсорбента составляла 1,4 м/час.

Концентрацию диметилформамида в растворах определяли по стандартной методике на приборе СФ-46.

Для получения характеристик активных углей, определяющих эффективность адсорбции, были проведены исследования пористости и химического состояния поверхности углей методами порометрии и потенциометрического титрования.

Параметры пористой структуры адсорбентов были рассчитаны по изотермам адсорбции-десорбции азота при 77К на установке ASAP-2400. Измерения были выполнены по стандартной методике. Тренировка (дегазация) образцов была осуществлена при 300 °С до остаточного давления 4 Па.

Потенциометрическое титрование по Бёму проводили для количественного определения кислородсодержащих поверхностных функциональных групп (КФГ) кислотного типа. Для этого навеска абсолютно сухого активного угля 1 г заливали 15 см³ основания (NaOH, NaHCO₃ или Na₂CO₃) с молярной концентрацией 0,1 моль/дм³ и выдерживали при периодическом перемешивании в течение 24 час. Затем отбирали аликвоту 5 см³ и титровали раствором соляной кислоты с концентрацией 0,1 моль/дм³. Кривые потенциометрического титрования регистрировали на потенциометре марки И-130, в качестве индикаторного был взят стеклянный электрод, электрод сравнения — хлоридсеребряный. Количество основания, пошедшего на нейтрализацию КФГ, рассчитывалось по формуле

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

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

Концентрацию КФГ рассчитывали исходя из предположения, что карбоксильные группы нейтрализуются NaHCO₃, раствор Na₂CO₃ взаимодействует с карбоксильными и лактонными группами, а при взаимодействии с NaOH нейтрализуются все КФГ кислого характера (карбоксильные, лактонные и фенольного типа).

Пересчет КФГ велся по формуле

$$w_{\text{КФГ}} = \frac{nM_{\text{экв}}}{10} K,$$

где w — массовая доля кислорода фенольных, лактонных или карбоксильных групп, %; n — количество фенольных, лактонных или карбоксильных групп, в ммоль/г; $M_{\text{экв}}$ — 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.

Исследования параметров пористой структуры показали, что наибольшие значения общей удельной поверхности и поверхности микропор ($S_{\text{БЭТ}}$, м²/г, $S_{\text{микро}}$, м²/г), а также объем микропор ($V_{\text{микро}}$, см³/г) имеет образец АГ-5, а уголь АГ-ОВ-1 характеризуется относительно высокими показателями мезопор и низкими значениями поверхности и объема микропор (табл. 1).

Таблица 1

Параметры пористой структуры

Образец	$S_{\text{БЭТ}}$, м ² /г	$S_{\text{микро}}$, м ² /г	V_s , см ³ /г	$V_{\text{микро}}$, см ³ /г	$V_{\text{мезо}}$, см ³ /г
АГ-ОВ-1	682	369	0,459	0,218	0,241
АГ-5	925	554	0,6	0,47	0,13
СКД-515	791	404	0,561	0,359	0,202

Исследования химического состояния поверхности представлены в табл. 2.

Таблица 2

Данные потенциометрического титрования

Образец	$n_{\text{кфг}}$ моль-экв/г		
	–ОН _{фенол}	–СООН	–СОО–
АГ-ОВ-1	0,21	0,03	0,08
АГ-5	0,03	0,03	0,161
СКД-515	0,181	0,03	0,16

По данным потенциометрического титрования на поверхности исходных углей были выявлены в одинаковом количестве группы –СООН, угли АГ-5 и СКД-515 по сравнению с углем АГ-ОВ-1 имеют большее количество –СОО– групп, при этом образец АГ-5 характеризуется наименьшим количеством групп –ОН_{фенол}. Активный уголь АГ-ОВ-1 содержит сравнительно наибольшее количество групп –ОН_{фенол}.

Экспериментальные данные процесса адсорбции в равновесных условиях представлены на рис. 1.

Изотермы избыточной адсорбции Гиббса всех исследуемых образцов до значений концентраций 0,002 моль/дм³ соответствуют изотермам L_4 -типу по классификации Гильса. При повышении содержания ДМФА в растворе для углей АГ-5 и СКД-515 тип изотермы меняется на L_5 -тип, а при концентрациях выше 0,008 моль/дм³ и 0,018 моль/дм³ отмечены отрицательные значения адсорбции ДМФА этими образцами.

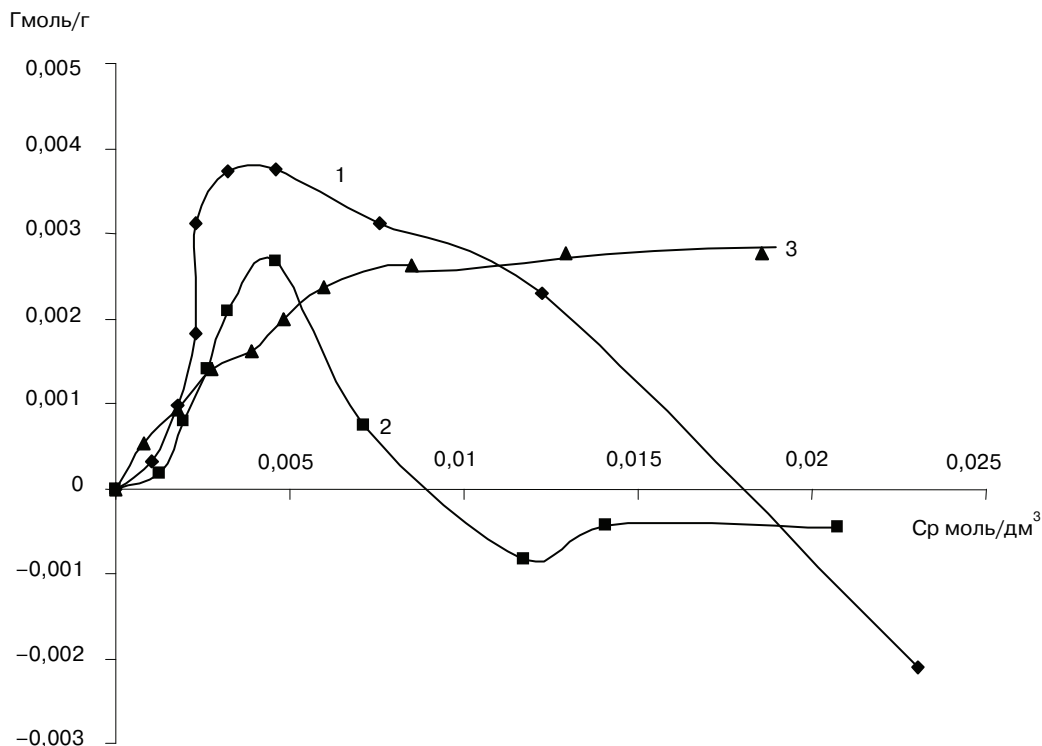


Рис. 1. Изотермы адсорбции ДМФА активными углями:
1 — АГ-5; 2 — СКД-515; 3 — АГ-ОВ-1

Для угля АГ-ОВ-1 форма изотермы не меняется на протяжении всего исследуемого интервала концентраций. Из рис. 1 видно, что наибольшей адсорбционной активностью по отношению к ДМФА до значений концентраций $0,012$ моль/дм³ обладает образец АГ-5, затем в интервале концентраций $0,012$ — $0,02$ моль/дм³ уголь АГ-ОВ-1. Полученная зависимость может быть связана с тем, что ДМФА относится к веществам, влияющим на дальний порядок полярного растворителя. Возмущение водной среды с последующим влиянием на гидратную оболочку при введении диметилформамида можно обнаружить уже при весьма его малой концентрации ($0,01$ моль/дм³) (спектрофотометрический метод измерения позволяет различить плотность раствора, когда изменения температуры системы составляют $0,1$ °С), когда на одну молекулу ДМФА приходится в среднем до 5000 молекул воды. С увеличением концентрации ДМФА усиливается влияние молекулы ДМФА на гидратный комплекс, в результате чего происходит разрушение крупных ассоциатов из молекул воды, приводящее к увеличению числа более мелких ассоциатов с протоно-донорной функцией [2]. На начальном этапе при низких концентрациях до значений $0,002$ моль/дм³ гидратные оболочки молекул ДМФА имеют достаточно большие эффективные радиусы и адсорбция происходит в основном в мезопорах за счет специфического взаимодействия между ассоциированными молекулами ДМФА и поверхностными кислородосодержащими функциональными группами активного угля. Активный уголь АГ-5 проявляет меньшую адсорб-

ционную активность относительно образцов АГ-ОВ-1 и СКД-515, так как характеризуются сравнительно низким объемом мезопор (см. табл. 1). При увеличении концентрации ДМФА в растворе происходит значительное снижение его гидратной оболочки, эффективные радиусы становятся меньше, происходит адсорбция ассоциированных молекул ДМФА в микропорах, что и подтверждается корреляцией данных параметров пористой структуры и адсорбционной способностью образцов. При дальнейшем увеличении концентрации происходит конкурентная адсорбция и молекулы воды вытесняют ДМФА из микропор. В связи с этим угли АГ-5 и СКД-515, несмотря на высокие значения мезопор (см. табл. 1), показывают отрицательные значения адсорбции, а образец АГ-ОВ-1 положительные, так как он, характеризуясь большим значением поверхностных функциональных групп (ПФГ) $-\text{OH}_{\text{фенол}}$, включает второй механизм адсорбции — специфическое взаимодействие между аминогруппой ДМФА и ПФГ.

Таким образом, было выявлено, что адсорбция ДМФА зависит от структуры и химического состояния поверхности активных углей. Для адсорбции ДМФА характерно при низких концентрациях специфическое взаимодействие в мезопорах с кислородсодержащими поверхностными функциональными группами, при более высоких дисперсионное взаимодействие в микропорах за счет вандерваальсовых сил. Отрицательные значения адсорбции образцов АГ-5 и СКД-515 при дальнейшем увеличении содержания ДМФА в растворе обусловлены тем, что в силу конкурентной адсорбции молекулы воды вытесняют ДМФА из микропор.

По данным равновесия были получены параметры адсорбции необходимые для инженерного расчета промышленной адсорбционной колонны.

Для оптимизации процесса адсорбции важно знать лимитирующую стадию массопереноса, которая позволит рассчитать коэффициент массопереноса [3].

Определение лимитирующей стадии массопереноса проводилось по данным кинетических измерений (рис. 2), были рассчитаны основные параметры и построены кривые степени достижения равновесия γ от времени адсорбции t . Расчет провели только для АГ-ОВ-1, так как по результатам исследования процесса адсорбции в равновесных условиях он в широком интервале концентраций обладает стабильной и достаточно высокой адсорбционной способностью.

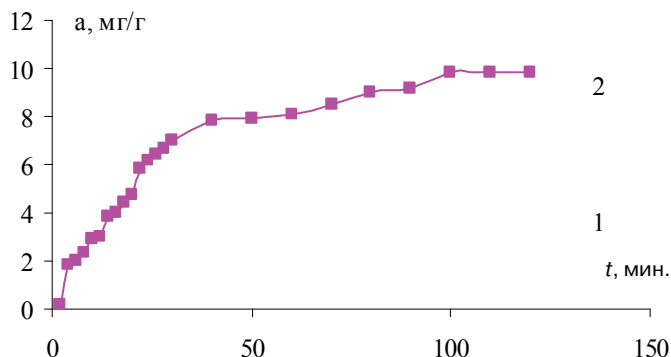


Рис. 2. Экспериментальная кинетическая кривая адсорбции диметилформамида образцом АГ-ОВ-1

Степень достижения равновесия находили по формуле

$$\gamma = a_t/a_p,$$

где a_t адсорбция за время t ; a_p — значение равновесной адсорбции.

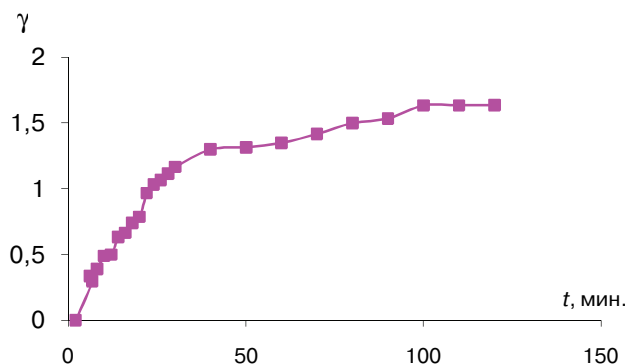


Рис. 3. Зависимость степени достижения равновесия γ от времени контакта раствора диметилформамида с образцами угля АГ-ОВ-1

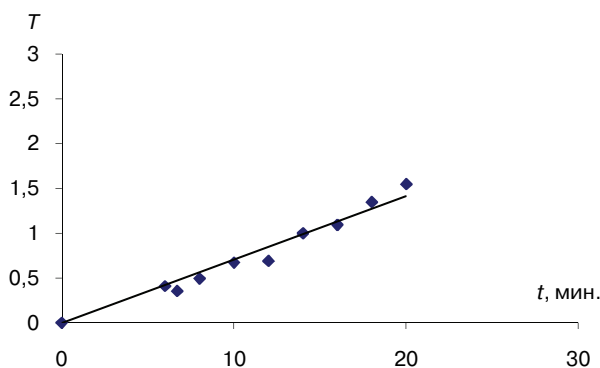


Рис. 4. Зависимость теоретического параметра T от времени контакта адсорбента с раствором диметилформамида

Зависимость степени достижения равновесия от времени адсорбции носит прямолинейный характер до $\gamma = 0,3$, следовательно, можно предположить, что гранулы образцов активных углей соответствуют квазигомогенной модели, что позволяет вести расчет по этой модели (см. рис. 3).

Рассчитали безразмерный кинетический параметр T по формуле

$$\gamma = 1 - e^{-T}.$$

Зависимость T от γ является теоретической кинетической кривой (см. рис. 4). Определение лимитирующей стадии сводится к сопоставлению теоретической и экспериментальной кривых при одинаковых значениях γ . График зависимости T от t в случае, когда лимитирующая стадия — внешний массообмен, описывается прямой, проходящей через начало координат. По данным расчета видно, что про-

цесс адсорбции образцами контролируется внешним массопереносом в течение первых 20 мин.

Коэффициент внешнего массопереноса при адсорбции из растворов можно определить из общего коэффициента общего массопереноса, если лимитирующей стадией является внешний массообмен.

Коэффициент внешнего массообмена рассчитывается по формуле

$$\beta = \operatorname{tg}\alpha / (V_3/V_p + k_T),$$

где $\operatorname{tg}\alpha$ — тангенс угла наклона начального участка зависимости T от t ; V_3 — суммарный объем массы адсорбента, см^3 ; V_p — объем раствора адсорбата, контактирующего с адсорбентом; k_T — константа Генри ($k_T = ap/Cp$).

Рассчитанное значение β составило 0,011 [4].

Рассчитан коэффициент массопереноса, необходимый для инженерного расчета промышленной адсорбционной колонны.

Выполнены экспериментальные исследования процесса извлечения ДМФА в непрерывном режиме с использованием угля АГ-ОВ-1. Результаты представлены на рис. 5 (точки).

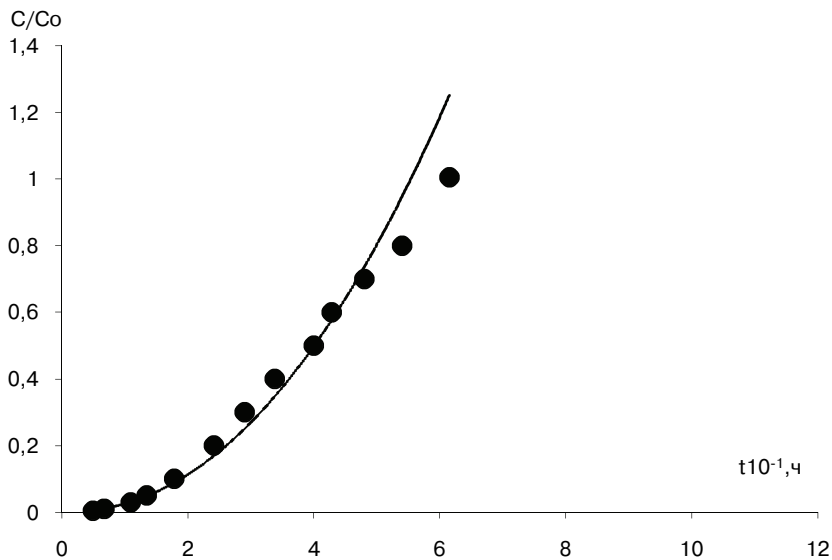


Рис. 5. Выходные теоретическая (сплошная линия) и экспериментальная (точки) данные динамики адсорбции из водного раствора для активного угля АГ-ОВ-1

Методом математического моделирования проведена оптимизация параметров адсорбционной колонны и режима процесса непрерывной очистки. В основу теоретического расчета положено фундаментальное уравнение внешнедиффузионной динамики адсорбции в случае линейной изотермы, с использованием адсорбционных констант уравнения Дубинина—Радушкевича и экспериментальных данных по кинетике сорбции диметилформамида из технологического стока на образце АГ-ОВ-1.

$$\sqrt{\tau} = \sqrt{\frac{a_0}{w \cdot C_0}} \cdot \sqrt{H} - b \sqrt{\frac{a_0}{\beta_n \cdot C_0}},$$

где τ — время работы слоя длиной H до появления проскоковой концентрации сорбируемого вещества C ; C_0 — начальная концентрация вещества в потоке, ммоль/дм³; a_0 — содержание вещества в неподвижной фазе, равновесное с C_0 , ммоль/кг; w — средняя скорость потока, м/ч; β_n — коэффициент внешнего массопереноса с учетом разности концентраций [5].

Выбор уравнения произведен на основании экспериментальных исследований и теоретических расчетов по фундаментальным уравнениям процесса адсорбции. Данные расчета приведены на рис. 5 (сплошная линия).

Совпадение экспериментальной и теоретически рассчитанной кривой подтверждает правомерность предложенного подхода к моделированию адсорбции и возможность определения динамических характеристик адсорбции без дополнительного проведения экспериментальных исследований. Предложенный метод оптимизации параметров и режимов непрерывной адсорбционной очистки может быть использован в инженерном проектировании промышленных установок.

По результатам моделирования процесса адсорбции диметилформамида получены динамические характеристики: длина рабочего слоя, длина неиспользованного слоя, коэффициент защитного действия, продолжительность работы колонны и количество определяемой воды в зависимости от параметров колонны и режима очистки.

Разработанная технология адсорбционной очистки сточных вод, содержащих диметилформамид с использованием активного угля АГ-ОВ-1 может быть реализована на основе серийно выпускаемого отечественного оборудования.

Внедрение технологии обеспечит ресурсосбережение и охрану окружающей среды за счет предотвращения сброса сточных вод.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Фенелонов В.Б.* Пористый углерод. — Новосибирск: Институт катализа, 1995. — 518 с. [*Fenelonov V.B.* Poristy uglerod. — Novosibirsk: Institut kataliza, 1995. — 518 s.]
- [2] *Калинина Л.С.* Анализ конденсационных полимеров. — М.: Химия, 1984. [*Kalinina L.S.* Analiz kondensacionnykh polimerov. — М.: Khimiya, 1984.]
- [3] *Тимофеев Д.П.* Кинетика адсорбции. — М.: Издательство АН СССР, 1962. — 252 с. [*Timofeev D.P.* Kinetika adsorbicii. М.: Izdatelstvo AN SSSR, 1962. — 252 s.]
- [4] *Марутовский Р.М.* Массопередача многокомпонентных смесей в системе жидкость — твердое тело // Химия и технология воды. — 1986. — Т. 8. — № 3. — С. 3—14. [*Marutovskiy R.M.* Massoperedacha mnogokomponentnykh smesey v sisteme zhidkost' — tverdoe telo // Khimiya i tekhnologiya vody. — 1986. — Т. 8. — № 3. — S. 3—14.]
- [5] *Золотарев П.П.* Точные и приближенные уравнения кинетики адсорбции для линейной изотермы в случае конечной скорости внешнего массообмена // Изв. АН сер. Химия. — 1968. — № 10. — С. 2408. [*Zolotarev P.P.* Tochnye i priblizhennye uravneniya kinetiki adsorbtsii dlya lineynoy izotermoy v sluchae konechnoy skorosti vneshnego massoobmena // Izv. AN ser. Khimiya, 1968. — № 10. — S. 2408.]

ADSORPTION REMOVING THE DIMETHYLFORMAMIDE FROM AQUEOUS SOLUTIONS

**Y.V. Solovieva, T.A. Krasnova,
N.V. Soloviev, M.P. Kirsanov**

Kemerovo technological institute of food industry
b-r Stroitelei, 47, Kemerovo, Russia, 650060

Conducted a comprehensive study of the adsorption of dimethylformamide aqueous solutions of active coal. Identifies the main adsorption parameters necessary for engineering calculations of the adsorption columns.

Key words: adsorption, activated carbon, dimethylformamide.