

растворителя на изменение молекулярной сорбции аминокислот, более сильное изменение лигандной сорбции в области составов с небольшой мольной долей органического растворителя, а также неоднозначное влияние изомерии положения сорбата на величину молекулярной и лигандной сорбции в зависимости от состава и природы растворителя свидетельствуют в пользу представлений об определяющем влиянии на величину поглощения сорбируемых кислот изменения структуры смешанного растворителя и состава сольватных оболочек.

ЛИТЕРАТУРА

1. Скороход О. Р., Табуло М. Л.—В сб.: Ионобменная технология. М., 1964, с. 186.
2. Павлович М. Л., Скороход О. Р., Головки М. С.—Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геол., геогр., 1972, № 2, с. 14.
3. Павлович М. Л., Скороход О. Р.—Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геол., геогр., 1975, № 1, с. 16.
4. Павлович М. Л., Скороход О. Р.—Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геол., геогр., 1979, № 1, с. 31.
5. Михайлов В. Н.—ЖСХ, 1961, т. 2, с. 667.
6. Алцыбева А. И., Белоусов В. П., Морачевский А. Г.—В сб.: Химия и термодинамика растворов. Л., 1964, с. 145.
7. Маркова В. А., Карапетьянц М. Х.—Труды МХТИ имени Д. И. Менделеева, 1970, № 67, с. 25.
8. Григорьева А. А., Спивак Л. Л.—В сб.: Физическая химия растворов. М., 1972, с. 159.
9. Трёмийон Б. Разделение на ионообменных смолах.—М., 1967, с. 139.

Поступила в редакцию
06.04.81.

Кафедра общей химии и методики преподавания
химии

УДК 541.183 : 661.183.2

Т. Г. ИВАНОВА, Г. А. ЛАЗЕРКО, И. Н. ЕРМОЛЕНКО

ПОГЛОЩЕНИЕ ОСНОВНЫХ И КИСЛЫХ АГРЕССИВНЫХ ГАЗОВ ВОЛОКНИСТЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ СОРБЕНТАМИ

В работах [1, 2] нами указывалось на возможность использования волокнистых активированных углей (ВАУ) для поглощения аммиака. Представляло интерес изучить сорбцию ВАУ других газов основного характера (метиламин, диметиламин), а также кислых газов (двуокись углерода, сероводород). Исследования в этом направлении представляют большой практический интерес в связи с проблемами защиты окружающей среды, очистки технологических газов и т. п. Литература по использованию ВАУ в качестве специфических поглотителей вредных газов и паров немногочисленна [3—5], между тем эта область исследования весьма перспективна, поскольку ВАУ обладают рядом преимуществ перед зернистыми углями и синтетическими сорбентами [6]. Они характеризуются термической, химической стойкостью, хорошими кинетическими параметрами сорбции, удобны в аппаратурном оформлении.

В качестве сорбента использовались ВАУ, полученные в результате активирования водяным паром при 850—900 °С карбонизованного гидратцеллюлозного волокна. На основании изотерм поглощения бензола установлено, что исследуемые ВАУ характеризуются развитой микро- и переходной пористостью с суммарным объемом пор 0,380 см³/г. Исследовались также сорбционные свойства ВАУ, модифицированных по методике [1] хлоридом меди (II) в количестве 22 вес. %. Кинетика поглощения изучалась в вакуумной установке в статических условиях с использованием весов Мак-Бена — Бакра. Образцы волокон предварительно вакуумировались (10⁻⁴ гПа) при 150 °С. Амины получали действием щелочи на концентрированные растворы CH₃NH₂·HCl и (CH₃)₂NH·HCl, двуокись углерода и сероводород — действием разбавленной соляной кислоты на мрамор и сульфид алюминия соответственно. Исследуемые газы тщательно осушались и очищались от примесей. Процессы сорбции изучались при температуре 20 °С.

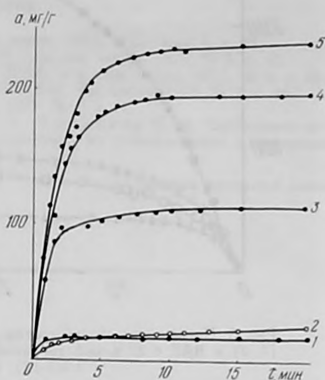
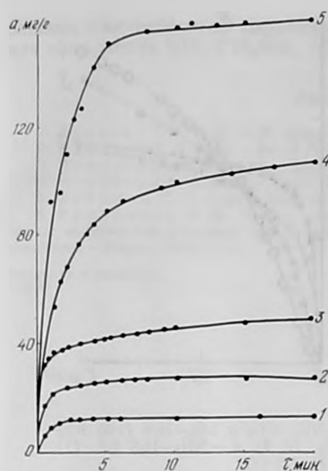


Рис. 1. Поглощение NH_3 (1), CO_2 (2), H_2S (3), CH_3NH_2 (4), $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ (5) ВАУ

Рис. 2. Поглощение CO_2 (1), H_2S (2), NH_3 (3), CH_3NH_2 (4), $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ (5) ВАУ с 22 % -ной добавкой CuCl_2

На рис. 1 показана кинетика поглощения исследуемых газов ВАУ при давлении 26,6 гПа. Сорбционная емкость ВАУ за 2 ч поглощения составила 15, 25, 50, 120, 165 мг/г по NH_3 , CO_2 , H_2S , CH_3NH_2 , $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ соответственно. Скорость поглощения исследуемых газов высокая, около 90 % сорбируется в первые 10 мин. Высокие кинетические параметры поглощения газов обусловлены хорошо развитой поверхностью углеродных волокон, сочетающейся с малым диаметром элементарного волокна. Емкость ВАУ по отношению к газам основного характера можно значительно повысить введением в волокно неорганических комплексообразователей. Сорбционную активность модифицированных CuCl_2 ВАУ оценивали по изотермам сорбции газов, представленным на рис. 2. По сравнению с немодифицированными ВАУ сорбционная емкость волокон, содержащих солевую добавку, возрастает на 80—110 мг/г, или в 7,7, 1,9, 1,5 раза больше по отношению к NH_3 , CH_3NH_2 , $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$. Таким образом, в поглощении основных газов наряду с физической адсорбцией существенную роль играет комплексообразование газов с CuCl_2 . Емкость модифицированных CuCl_2 ВАУ (ммоль/г) по отношению к газам основного характера уменьшается в ряду $\text{NH}_3 > \text{CH}_3\text{NH}_2 > (\text{CH}_3)_2\text{NH}$.

С учетом физической адсорбции определен состав продуктов комплексообразования. При поглощении аммиака образуется $\text{CuCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$, метиламина $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{CH}_3\text{NH}$, диметиламина — $\text{CuCl}_2 \cdot 1,5(\text{CH}_3)_2\text{NH}$. Как аммиак, так и алифатические амины являются монодентатными лигандами, поэтому дентатность не может обуславливать различий в величинах сорбции за счет комплексообразования. Уменьшение емкости, по-видимому, объясняется стерическими затруднениями процесса координации лигандов Cu^{2+} ионом, которые проявляются более отчетливо с ростом размера лигандов и поэтому для комплексов Cu^{2+} с аммиаком характерна более высокая степень координации по сравнению с комплексами, где лигандами являются метиламин и диметиламин.

Как видно из рис. 2, модифицирование CuCl_2 приводит к уменьшению сорбционной активности ВАУ по отношению к H_2S и CO_2 . Это связано с тем, что при модифицировании происходит сокращение сорбционного

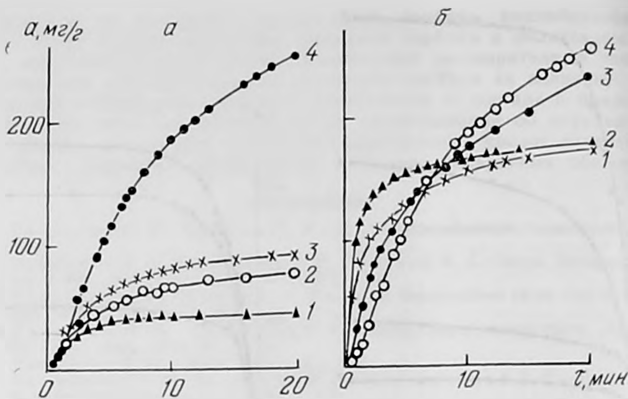


Рис. 3. Поглощение смесей состава: а — NH_3 - CO_2 и NH_3 - H_2S (1:5) ВАУ (1, 2) и ВАУ с 22 %-ной добавкой CuCl_2 (3, 4); б — NH_3 - H_2S 1:1 (1), 1:0,5 (2), 1:2,5 (3), 1:5 (4)

пространства волокон. Исследование пористой структуры ВАУ показало, что для волокон с добавкой CuCl_2 характерен меньший (вдвое) объем пор. Соответственно уменьшается и емкость ВАУ по H_2S и CO_2 , поскольку адсорбция газов протекает преимущественно в узких порах. Однако модифицирование значительно улучшает свойства ВАУ при поглощении H_2S и CO_2 из смесей с NH_3 (рис. 3, а). Кинетика совместного поглощения NH_3 и CO_2 , NH_3 и H_2S изучалась из смесей состава 1:5, при давлении NH_3 26,6 гПа и CO_2 , H_2S — 133 гПа. Емкость модифицированного CuCl_2 ВАУ в два раза больше количества поглощенных газов немодифицированным волокном в случае поглощения NH_3 — CO_2 смеси и в четыре раза — при поглощении NH_3 — H_2S смеси. Ход кинетических кривых показывает, что скорость совместного поглощения газов отлична от скорости поглощения индивидуальных компонентов, что определяется изменением химизма поглощения газов. Если при сорбции NH_3 из чистой аммиачной среды происходит только образование аммиакатов CuCl_2 , то при совместном поглощении NH_3 и CO_2 на волокне возможно образование карбомата аммония, при поглощении NH_3 и H_2S — сульфидов аммония, меди.

На рис. 3, б показано влияние состава NH_3 — H_2S смеси на процесс поглощения газов модифицированными ВАУ. Давление аммиака во всех случаях постоянно: 26,6 гПа. Состав смеси (NH_3 : H_2S) выражался соотношениями 1 : 0,5; 1 : 1; 1 : 2,5; 1 : 5. Результаты свидетельствуют о том, что с увеличением парциального давления сероводорода в смеси наблюдается рост количества поглощенных газов. Емкость ВАУ за 2 ч сорбционного процесса составила 190, 320, 350 мг/г для смесей 1 : 1; 1 : 2,5; 1 : 5 соответственно. С увеличением давления сероводорода происходит замедление скорости процесса. Следует отметить, что при совместном поглощении NH_3 и H_2S емкость волокон превышает суммарную емкость сорбентов при поглощении индивидуальных компонентов смеси.

Изучение цикличности работы ВАУ показало, что сорбенты могут многократно использоваться для поглощения исследуемых газов. Регенерация образцов осуществляется в результате термической обработки при вакуумировании, причем температура обработки определяется устойчивостью образующихся в результате сорбции соединений.

Таким образом, проведенные исследования показали, что волокнистые активированные угли характеризуются значительной емкостью, хо-

рошими кинетическими параметрами сорбции и могут использоваться для поглощения NH_3 , CH_3NH_2 , $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$, H_2S , CO_2 и их смесей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Брунько Т. Г. и др.— Ж. прикладной химии, 1978, т. 51, вып. 1, с. 67.
2. Брунько Т. Г. и др.— Весті АН БССР. Сер. хім. навук, 1979, № 6, с. 45.
3. Ермоленко И. Н. и др.— Весті АН БССР. Сер. хім. навук, 1975, № 5, с. 20.
4. Морозова А. А. и др.— Весті АН БССР. Сер. хім. навук, 1978, № 2, с. 36.
5. Фридман Л. И. и др.— Хим. волокна, 1977, № 1, с. 11.
6. Ермоленко И. Н., Морозова А. А., Люблинер И. П. Сорбционно-активные волокнистые угольные материалы и перспективы их использования в народном хозяйстве.— Минск, 1976, с. 3.

Поступила в редакцию
17.11.80.

Кафедра физической химии